

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



---

**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

---

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 7. Oktober 1933



# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt  
Seite

WILHELM BILTZ-Hannover: Über Rheniumtrioxyd und Rheniumdioxyd. Vom Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover. Mit einer Figur im Text. (5. August 1933.) . . . . .	225
W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE-Hannover: Über Rheniumsesequioxid. $\text{Re}_2\text{O}_3$ . Mit einer Figur im Text. (5. August 1933.) . . . . .	239
WILHELM GEILMANN, FRIEDRICH WILHELM WRIGGE und WILHELM BILTZ-Hannover, Göttingen: Rheniumpentachlorid. Mit einer Figur im Text. (5. August 1933.) . . . . .	244
W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE-Hannover: Über einige Reaktionen der Rheniumchloride. Mit 3 Figuren im Text. (5. August 1933.) . . . . .	248
W. GEILMANN und LOREN C. HURD-Hannover: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 10. Über die Bestimmung des Rheniums als Dioxyd. (5. August 1933.) . . . . .	260
R. FRICKE und K. MEYRING-Greifswald: Zur Alterung junger Aluminiumhydroxydgel. Mit 2 Figuren im Text. (20. Juli 1932.) . . . . .	269
GERHART JANDER und HANS WITZMANN-Göttingen: Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. XX. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolywolframsäuren insonderheit das optische Absorptionsvermögen der 1-Tellur-1-Hexawolframsäure. Mit einer Figur im Text. (31. Juli 1933.) . . . . .	275
O. HÖNIGSCHMID-München: Revision des Atomgewichtes des Tellurs. II. Mitteilung. Synthese des Silbertellurids. (27. Juli 1933.) . . . . .	281
GUSTAV F. HÜTTIG und FRANZ KÖLBL-Prag: Aktive Oxyde. LXVII. Über Aluminiumoxyde und deren Additionsprodukte mit Wasser. (Ein Beitrag zur Thermodynamik der Gleichgewichtseinstellung in Systemen mit zwei festen Bodenkörpern). Mit 2 Figuren im Text. (17. Juni 1933.) . . . . .	289
I. KRITSCHESKY und E. GOLDMANN-Moskau: Die Gleichgewichte in gesättigten Lösungen von $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{KCl}$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ bei $25^\circ\text{C}$ . (14. Juni 1933.) . . . . .	307
W. A. ROTH, INGRID MEYER und HANS ZEUMER-Braunschweig: Atom-, Schmelz- und Umwandlungswärmen von Gallium, Indium und Thallium. (9. August 1933.) . . . . .	309
N. J. KOBOSEW und N. N. SOKOLOV-Moskau: Über die Darstellung und die Eigenschaften der Permolybdate $\text{Na}_2\text{MoO}_6$ und $\text{Na}_2\text{MoO}_8$ . Mit 2 Figuren im Text. (26. Juli 1933.) . . . . .	321
O. v. DEINES-Berlin NW: Über die zweite monokline und die rhomboedrische Modifikation des Schwefels. Mit einer Fig. im Text. (29. Juli 1933.) . . . . .	330

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- B. SCHARNOW: Über Mesoperrhenate. (18. Juni 1933.)  
P. W. SCHENK und H. PLATZ: Über das Schwefelmonoxyd. 3. Mitteilung. Die Entstehung des Schwefelmonoxyds bei einigen chemischen Umsetzungen. (9. September 1933.)  
E. BERL und F. W. ALTHOFF: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Schwefelsäurebildung mit Stickoxyden als Sauerstoffüberträger. (10. September 1933.)  
W. FRANKE und A. FREITAG: Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans. VIII. Die Frage nach der Bestimmung des wahren  $\text{MnO}_2$ -Gehaltes im Braunstein durch thermischen Abbau zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . (12. September 1933.)  
L. v. ZOMBERG und L. POLLÁK: Über die Bestimmung der Quecksilberionen. (18. September 1933.)  
S. PIÑO DE RUBIES und M. AMAT BARQUES: Analytische und quantitative Linien von Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb und Sn im Bogenspektrum zwischen 2330 und 3400 Å. (19. September 1933.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlages)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 214, Heft 3

7. Oktober 1933

## Über Rheniumtrioxyd und Rheniumdioxyd

Vom Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Hannover

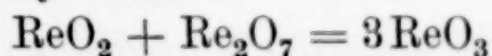
Mitgeteilt von WILHELM BILTZ

Mit einer Figur in Text

### I. Rheniumtrioxyd

Die früheren Angaben<sup>1)</sup> sind durch folgende zu ergänzen:

1. Darstellung von  $\text{ReO}_3$  (G. A. LEHRER). Das Verfahren, nach dem es zuerst gelungen war, Rheniumtrioxyd darzustellen (Oxydation von metallischem Rhenium durch  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) arbeitet in mehreren Etappen, deren Einschaltung nötig ist, damit man durch mechanisches Verreiben unangegriffenes Rheniummetall immer wieder für die Einwirkung des Oxydationsmittels freilegt. In nur zwei Arbeitsgängen konnte man auch für die Herstellung von etwa 15 g Trioxyd zum Ziele kommen, als man von dem nach Abschnitt II dieser Mitteilung bequem zugänglichen Rheniumdioxyd ausging und dieses mit Rheniumheptoxyd nach:



umsetzte. Man erhitzte das wie früher hergestellte Reaktionsgemisch (etwa 10 g  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und 5 g  $\text{ReO}_2$ ) in einem Quarzrohr 7 Tage<sup>2)</sup> lang auf  $300^\circ$ , entfernte nicht umgesetztes  $\text{Re}_2\text{O}_7$  durch Absublimieren, verrieb das Reaktionsprodukt und fügte aufs Neue  $\text{Re}_2\text{O}_7$  im Überschuß hinzu. Nachdem die Erhitzung dann noch 3 Tage<sup>2)</sup> lang fortgesetzt war, wurde der  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Überschuß abermals entfernt. Analysen (gravimetrisch mit Nitron<sup>3)</sup>): 79,9, 79,6% Re; (maßana-

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: W. BILTZ, G. A. LEHRER, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Mathem. physik. Kl. 20. Nov. 1931. W. BILTZ, G. A. LEHRER, K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **207**, (1932), 113; K. MEISEL, ebenda **121** (1932).

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich wird man die angegebenen Zeiten kürzen können.

<sup>3)</sup> Zur Wiedergewinnung von Rhenium aus Nitronperrhenat empfiehlt sich (G. A. LEHRER), das Präparat im Wasserstoffstrome zunächst zu schmelzen und zu zersetzen ( $200\text{--}300^\circ$ ), die stark aufgeblähte Masse mit Alkohol auszuziehen und den Rückstand dann weiter im Wasserstoffstrome bei heller Rotglut zu reduzieren. Es hinterbleibt ein feinverteiltes, hochwertiges Rheniummetall.



lytisch nach GEILMANN und HURD<sup>1)</sup>: 79,6% Re; ber. für  $\text{ReO}_3$  79,5% Re.

2. Kristallstruktur von  $\text{ReO}_3$  (K. MEISEL). Es war gelegentlich<sup>2)</sup> mit der Möglichkeit gerechnet worden, daß  $\text{ReO}_3$  als ein Polymeres  $(\text{ReO}_3)_x$  oder als eine Verbindung mit verschiedenen Valenztypen von Rhenium, etwa als Rheniperrhenat vorliegt. Die bisherige Strukturbestimmung hatte zu einem Elementarbereiche geführt, der nur einmal die Gruppe  $\text{ReO}_3$  umfaßt. Dies Ergebnis ist mit besonders langdauernden DEBYE-Aufnahmen (36 Std. statt normal 3 Std.) überprüft worden. Wenn mehrere Moleküle einen Elementarbereich bilden würden oder eine größere Molekel als  $\text{ReO}_3$  vorläge, so wäre das Auftreten neuer, wenn auch schwacher Linien zu erwarten gewesen. Solche sind jedoch nicht aufgetreten, und ihr Fehlen zeigt, daß eine andere Annahme als die bisherige einfache auf Grund der röntgenographischen Untersuchung nicht notwendig ist.

3. Elektrisches Leitvermögen von  $\text{ReO}_3$  (G. A. LEHRER).<sup>3)</sup> In einer, durch einen Messingmantel geschützten Ebonit-Kapillare von 0,2 cm Durchmesser wurde zwischen 2 Stiftelektroden aus Silberstahl Rheniumtrioxydpulver auf eine Schichtlänge von 2—3 cm zusammengedrückt. Das Pressen wurde mit einer Handpresse ausgeführt, soweit es die Widerstandsfähigkeit der Kapillare erlaubte. Als spezifischer Widerstand eines cm-Würfels ergab sich:

bei Zimmertemperatur  $2 \cdot 10^{-4} \Omega$

bei der Temperatur der flüssigen Luft  $1 \cdot 10^{-4} \dots$

Vorversuche in einer Glaskapillare hatten ergeben:

bei Zimmertemperatur  $13 \cdot 10^{-4} \Omega$

bei der Temperatur der flüss. Luft  $7 \cdot 10^{-4} \dots$

Im zweiten Falle bei geringerer Pressung ist der Widerstand erwartungsgemäß viel größer; bei stärkerer Pressung liegt er in der für Wismut angegebenen Größenordnung. Indessen ist auf die Absolutbeträge hier aus bekannten Gründen kein besonderer Wert zu legen. Als sicher festgestellt muß dagegen der Sinn der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gelten; der Widerstand sinkt mit fallender Temperatur, ist also „metallisch“. Dies hatte man nach dem Aussehen des Trioxyds erwartet.

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. LOREN C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1930), 350.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung zu Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 120.

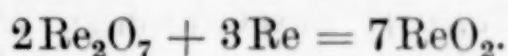
<sup>3)</sup> Hierbei hat uns Herr W. JOST freundlicherweise mit seinen Erfahrungen über Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulvern unterstützt.



4. Magnetisches Verhalten von  $\text{ReO}_3$  (W. KLEMM und W. SCHÜTH). Die magnetische Suszeptibilität pro Gramm ergab sich bei  $+20^\circ$  und  $-78^\circ$  übereinstimmend je nach der Feldstärke zu  $+0,16 \cdot 10^{-6}$  bis  $+0,13 \cdot 10^{-6}$ . Die Feldstärkenunabhängigkeit war somit sehr gering. Der Stoff erscheint nur ganz schwach paramagnetisch.

## II. Rheniumdioxyd

1. Darstellung von  $\text{ReO}_2$  (G. A. LEHRER). Wasserfreies Rheniumdioxyd ist bisher als Zwischenprodukt bei der Aufoxydation von Rheniummetall oder bei Reduktion höherer Oxyde beobachtet worden. Zur sicheren und ausgiebigen Darstellung bedienten wir uns in Anlehnung an die Erfahrungen bei  $\text{ReO}_3$  der Reaktion:



Ein reines und reaktives Rheniummetall wurde wie früher<sup>1)</sup> aus Ammoniumperrhenat in der Hitze gewonnen.<sup>2)</sup> Man beschickte zunächst ein Quarzrohr mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (2–5 g), fügte die stöchiometrisch nötige Menge besagten Rheniummetalles hinzu, schmolz das Rohr zu und erhitze zunächst einige Stunden bis 1 Tag lang auf etwa  $300^\circ$ , wobei der Rohrinhalt rot wurde (im wesentlichen  $\text{ReO}_3$  und unverbrauchtes Re). Nach dieser Vorbehandlung wurde einen Tag lang auf etwa  $600$ – $650^\circ$  erhitzt. Die Reaktion war damit beendet und der Rohrinhalt grauschwarz geworden. Der Versuch, begünstigt durch die Höhe der anwendbaren Temperatur, führt somit in einer Arbeitsfolge zum Ziele.  $\text{ReO}_2$  wurde zur Analyse mit Natriumsuperoxyd und Soda aufgeschlossen: Re (Nitronverfahren) gef. 85,2, 85,3% ber. 85,3%.

2. Die Darstellung von  $\text{ReO}_2$  über das Hydrat (G. A. LEHRER, GERTRUD CORNEHL) leidet unter den Schwierigkeiten, die es macht, ein einwandfreies Rheniumdioxydhydrat zu erhalten. Als wir nach der Arbeitsvorschrift von BRISCOE und Mitarbeitern<sup>3)</sup> versuchten, „ $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ darzustellen, erhielten wir uneinheitliche, zinkhaltige Präparate von wechselndem Sauerstoff- und Wassergehalte. Entscheidende und ausgiebige Erfahrungen über derartige Rheniumoxydhydrate haben W. GEILMANN und LOREN C. HURD gesammelt.

<sup>1)</sup> W. BILTZ, G. A. LEHRER, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Mathem.-physikal. Kl., 20. November 1931, S. 193.

<sup>2)</sup> Aus Kaliumperrhenat erhält man bekanntlich stets alkalihaltige Präparate. Ein empfehlenswerter Weg zur Darstellung von reinem Rheniummetall ist auch die Reduktion von  $\text{ReCl}_3$  im Wasserstoffstrome (W. GEILMANN).

<sup>3)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON und E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931. I, 666.



Ein Versuch (G. CORNEHL), durch Hydrolyse des von BRISCOE und Mitarbeitern<sup>1)</sup> beschriebenen Rheniumtetrachlorids ein definiertes Rheniumdioxydhydrat zu erhalten, wurde aufgegeben, weil das fragliche Präparat tatsächlich gar nicht Rheniumtetrachlorid ist. G. CORNEHL erhielt ein Sublimat mit 51,1% Re (ber. für  $\text{ReCl}_4$  56,8% Re). Wie in einer besonderen Mitteilung (vgl. nachstehend) gezeigt werden wird, entsteht in Wirklichkeit Rhenumpentachlorid (ber. 51,2% Re).

Zu einem positiven Ergebnisse führte der Weg über die Hydrolyse von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  (G. CORNEHL). Der schwarzbraune Niederschlag, den man aus einer  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ -Lösung bei Wasserbadtemperatur unter Abstumpfen der freiwerdenden Säure erhielt, konnte nur unter großen Verlusten [wie sich herausstellte, infolge von Luftoxydation; vgl. W. GEILMANN, L. C. HURD<sup>2)</sup>] ausgewaschen, aber keineswegs von Kalium völlig befreit werden. Das bei einer bis auf 100° gesteigerten Temperatur im GAEDE-Vakuum getrocknete Präparat enthielt außer 3,3%  $\text{H}_2\text{O}$  noch 2,4%  $\text{K}_2\text{O}$ . Das Verhältnis von Re : O betrug 1 : 2,65.<sup>3)</sup> Es war also eine Oxydation des Hydrolyseproduktes eingetreten, aber das höhere Oxyd war durch das anwesende Alkali an einer Verflüchtigung während des Trocknens verhindert. Wie sich ergab, ließ sich aber beides, das höhere Oxyd und das Alkali durch Erhitzen im Vakuum entfernen, wobei natürlich auch der Wassergehalt verschwand. In einer Hochvakuumapparatur gab das Präparat bei etwa 500° sehr langsam, bei 650—680° in einem halben Tage die vorhandenen Fremdstoffe quantitativ als Kaliumperhenat ab, das sich als Sublimat in der Vorlage fand (mikroskopische, qualitative und quantitative Prüfung). Der grauschwarze Rückstand war laut Gewichtsanalyse und Maßanalyse:  $\text{ReO}_{1,95}$  (Re 85,7%; O 14,3%; ber. Re 85,3%). Dieser Weg, Rheniumdioxyd zu erhalten, kann mit dem sehr viel bequemeren der trockenen Oxydation unter 1. nicht wetteifern; er war uns aber willkommen, weil er ein von dieser Darstellungsweise unabhängiges Präparat zur Untersuchung des thermischen Abbaues von  $\text{ReO}_2$  lieferte.

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON und E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931. II, 2263.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN und L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 260.

<sup>3)</sup> Ein etwaiger, aus dem Ausgangsmaterial stammender Chlorgehalt war durch das ausgiebige Waschen wohl nahezu völlig entfernt worden; bei dem unter 7. beschriebenen Abbaueversuchen trat allerdings höchst geringfügige Korrosion am Manometer-Quecksilber auf, die von solchen Chlorspuren herrühren mochte.



Es wurden bei vorliegender Gelegenheit einige Erfahrungen über die Schmelzbarkeit und Sublimierbarkeit bzw. Destillierbarkeit von Kaliumperrhenat gesammelt. (G. CORNEHL). Der Schmelzpunkt von  $\text{KReO}_4$  (Heizbad Salpeter-Eutektikum) ergab sich zu  $552 \pm 2^\circ$ . Im Hochvakuum erhitzt, gab  $\text{KReO}_4$  bei dieser Temperatur nur einen Sublimatanflug. Bei  $600^\circ$ , d. h. in bereits geschmolzenem Zustande verloren 1,4 g  $\text{KReO}_4$  in 1 Stunde 0,7% an Gewicht. Oberhalb  $600^\circ$  wird, wie oben gezeigt, die Destillation lebhafter.

3. Dichte von  $\text{ReO}_2$  (G. A. LEHRER). Präparat  $\text{ReO}_{2,01}$ . Messung unter Toluol. d 25/4 11,4. Hieraus berechnet sich ein Molekularvolumen von 19,2. Diese Zahl liegt nur wenig unter den Werten für  $\text{WO}_2$  ( $\text{MV}_R$  19,8) und  $\text{OsO}_2$  ( $\text{MV}_R$  19,7).

4. Kristallstruktur von  $\text{ReO}_2$  (K. MEISEL). DEBYE-Aufnahmen von  $\text{ReO}_2$ <sup>1)</sup> mit  $\text{Cu}_K$ -Strahlung ergaben scharfe und recht charakteristische Bildern, die wir zur Betriebskontrolle und zur Aufklärung des thermischen  $\text{ReO}_2$ -Abbaues mit Erfolg benutzen konnten. Eine Aufklärung der Struktur ist indessen noch nicht gelungen; eine tetragonale Indizierung war nicht möglich. Anscheinend liegt also nicht die erwartete Rutilstruktur vor, ein Ergebnis, das durch den Vergleich mit Aufnahmen an  $\text{MnO}_2$  gestützt wurde.

5. Magnetisches Verhalten von  $\text{ReO}_2$  (W. KLEMM, W. SCHÜTH). Bei Zimmertemperatur fand man eine feldstärkenunabhängige Suszeptibilität pro Gramm von  $+0,2 \cdot 10^{-6}$ . Der Stoff ist also ganz schwach paramagnetisch. Da  $\text{MnO}_2$  stark paramagnetisch ist, so liegt auch hier ein kennzeichnender Unterschied zwischen diesen beiden Oxyden vor.

6. Elektrisches Leitvermögen von  $\text{ReO}_2$  (G. A. LEHRER; vgl. unter  $\text{ReO}_3$ ). Unter den gleichen Bedingungen wie bei  $\text{ReO}_3$  ergab  $\text{ReO}_2$ , in der Ebonitkapillare untersucht, die folgenden Werte für den spezifischen Widerstand:

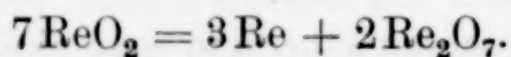
bei Zimmertemperatur  $8 \cdot 10^{-4} \Omega$

bei der Temperatur der flüssigen Luft  $2 \cdot 10^{-4}$  „

Der Widerstand erscheint etwas größer als bei  $\text{ReO}_3$ ; aber das kann zufällig sein. Sicherlich ist das Leitvermögen auch hier bei der tiefen Temperatur besser als bei der höheren, also „metallisch“.

<sup>1)</sup> Verwendet wurden Präparate, die auf trockenem Wege oder über das Hydrat dargestellt waren, mit dem gleichen Ergebnis. Das Halbpräparat, wie es unter 2. beschrieben ist (3,3%  $\text{H}_2\text{O}$ , 2,4%  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{R} : \text{O} = 1 : 2,65$ ) gab kein brauchbares Bild.

7. Der thermische Abbau von  $\text{ReO}_2$  (G. CORNEHL, K. MEISEL). Der Plan war,  $\text{ReO}_2$  solle in ähnlicher Weise wie dies beim  $\text{MnO}_2$  in zahlreichen Untersuchungen durchgeführt worden ist, unter Sauerstoffabgabe gegebenenfalls über niedere Oxyde hinweg möglichst weit, falls tunlich, bis zum Metall abgebaut werden. Dazu wurde ein Hochvakuum-Quarzgerät mit Sauerstoffgenerator und Quecksilbertensimeter hergerichtet. Als man in Vorversuchen ein auf trockenem Wege gewonnenes  $\text{ReO}_2$  auf wenig über  $500^\circ$  unter einem Sauerstoffdrucke von 380 bzw. 11 mm erhitzte, erwartete man Grenzen für die Sauerstoffeigentension des Rheniumdioxyds zu finden. Indessen wurde der vorgelegte Sauerstoff in wenigen Minuten vom Bodenkörper verschluckt und es trat ein Sublimat von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  auf (z. T. neben  $\text{ReO}_3$  und blauem Oxyd). Als  $\text{ReO}_2$  im gleichen Gerät, aber unter Hochvakuum erhitzt wurde, bildete sich von etwa  $700^\circ$  an ebenfalls ein flüchtiger Oxydbeschlag; bei  $1000^\circ$  wurde die Zersetzung vollständig und ohne daß sich hierbei, wie auch bei allen folgenden Versuchen, ein irgend nennenswerter Gasdruck in der Apparatur gezeigt hätte, sammelte sich im kalten Teile des Gerätes  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und im erhitzten Teile blieb reines Rheniummetall (röntgenographisch nachgewiesen; Re 99,8%) zurück; d. h. die trockene Synthese von  $\text{ReO}_2$ , die zu dem Präparate geführt hatte, war rückläufig geworden:



Man könnte den Verlauf und die Energie dieser Reaktion mit Hilfe eines Gerätes mit Quarzspiralmanometer messen. Indessen interessierte hier vor allem die Frage nach niederen Oxyden. Es wurde deshalb die Reaktion etappenweise durchgeführt und fast nach jedem Abbauintervalle eine Röntgenaufnahme des Bodenkörpers gemacht. Man erhielt so eine Präparatenreihe mit Sauerstoffgehalten zwischen  $\text{ReO}_2$  und Re und konnte am Röntgenbild beurteilen, ob nur diese Grenzstoffe oder neue auftraten. Solche „Röntgenisothermen“, wo also statt der Charakterisierung der verschieden zusammengesetzten Bodenkörper durch den Zersetzungsdruck eine Kennzeichnung durch das Röntgenbild erfolgt, erfüllen hinsichtlich der rein stofflichen Seite der Frage dieselben Ansprüche wie ein Druck/Konzentrationsdiagramm.

Geeignete Abbautemperaturen sind  $900$  und  $850^\circ$ . Die Konzentrationen der Bodenkörper ergaben sich aus der Einwage (etwa 2–3 g  $\text{ReO}_2$ ) und der analytisch bewerteten Menge des in jedem Versuchsintervall sublimierten  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Die Konzentrationen waren zu korri-



gieren durch die kleinen zur Röntgenaufnahme nötigen Oxydmengen und zu kontrollieren durch die Schlußanalyse des Rückstandes. Die folgende Zusammenstellung gibt ein Beispiel des zeitlichen Verlaufes solcher Versuche:

Tabelle 1  
Abbau von  $\text{ReO}_2$  bei  $900^\circ$

	Erhitzungsdauer in Minuten	Molzusammensetzung des Bodenkörpers nach der Erhitzung	Probenahme für die Röntgenaufnahme mit + bezeichnet
1	60	$\text{ReO}_{1,25}$	+
2	10	$\text{ReO}_{1,19}$	+
3	30	$\text{ReO}_{0,82}$	+
4	15	$\text{ReO}_{0,50}$	+
5	15	$\text{ReO}_{0,30}$	+
6	120	$\text{ReO}_{0,02}$	+

In dem Schaubilde (Fig. 1) sind die Röntgenaufnahmen in üblicher Weise schematisch dargestellt, und zwar für die  $900^\circ$ - und die  $850^\circ$ -

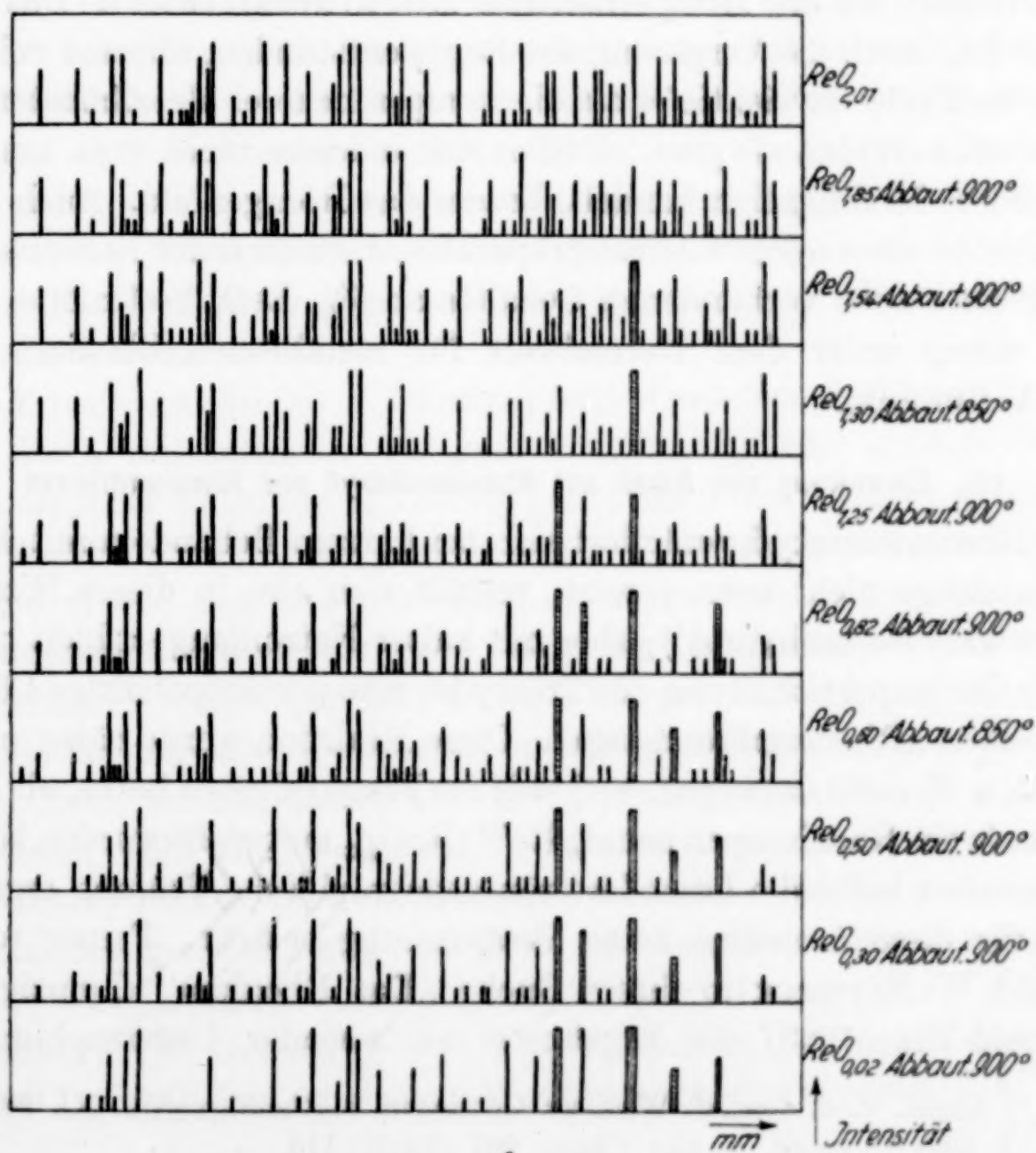


Fig. 1. Schematische Darstellung der Röntgenogramme

Isotherme gemeinsam. Neben den Linien des  $\text{ReO}_2$  und des Re treten keine anderen auf; ein niederes Oxyd als  $\text{ReO}_2$  besteht unter diesen Bedingungen also nicht.

Weil die Zersetzungsreaktion die Umkehr der Reaktion ist, nach welcher die Präparate hergestellt waren, haben wir erhebliches Gewicht darauf gelegt, auch ein  $\text{ReO}_2$  abzubauen, das auf dem ganz anderen, unter 2. beschriebenem Wege über das Hydrat erhalten war. Der Abbau des reinen, von Kalium und höheren Oxyden befreiten Präparates erfolgte bei  $850^\circ$  über die Stufen mit folgenden atomaren Sauerstoffgehalten: 1,83; 1,22; 0,63; 0,016. Der Verlauf des Abbaues und der röntgenographische Befund an den Bodenkörpern entsprach so vollständig dem vorigen, daß sich die Wiedergabe im einzelnen erübrigt. Ein niederes Oxyd entsteht auch hier nicht; das Präparat verhielt sich völlig so, wie ein auf trockenem Wege hergestelltes.

Einer kurzen Bemerkung bedarf noch die physikalische Beschaffenheit des aus  $\text{ReO}_2$  erhaltenen Rheniummetalles. Das Präparat ist, durch die Vergasung des  $\text{Re}_2\text{O}_7$  entstanden, überaus voluminös; die Farbe ist viel tiefer als die weniger lockerer Metallmuster und mehr schwarzblau als grau. Daß es sich indessen nicht etwa um eine besondere Modifikation handelt, bewies das Röntgenbild. Auch blieb die Dichte eines solchen Abbaupräparates, die man unter Berücksichtigung eines noch vorhandenen Gehaltes an 5%  $\text{ReO}_2$  bestimmte, 20,4, nur wenig unter dem Normalwert für metallisches Rhenium 21,0 (G. A. LEHRER).

### III. Einwirkung von Alkali auf Rheniumdioxyd und Rheniumtrioxyd

Rheniumtrioxyd verändert sich bei kurzem Behandeln mit kalter Natronlauge nicht nennenswert, verhält sich also in dieser Hinsicht nicht wie Säureanhydrid<sup>1)</sup>; aber mit kalter Natronlauge erhielt man<sup>1)</sup> unter Disproportionierung des Trioxydes eine perrhenathaltige Lösung und einen „Rheniumbraunstein“. Diese Reaktion wurde näher untersucht, z. T. auch deswegen, weil sich die Frage erhoben hatte, ob  $\text{ReO}_3$  etwa als ein Rheniumperrhenat,  $\text{Re}^{\text{III}}(\text{ReO}_4)_3$  aufgefaßt werden könne. Inzwischen hatte die besondere röntgenographische Prüfung ergeben, daß für diese Annahme keine Veranlassung besteht. Ferner teilten I. und W. NODDACK in ihrem Buche „Das Rhenium“ (Leipzig; bei Leopold Voss 1933) die Ergebnisse umfassender Untersuchungen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-physik. Kl. 20, Nov. 1931, S. 195; Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 116.

<sup>2)</sup> Die Einzelheiten dieser Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht.



über die Einwirkung von Alkali auf Rheniumoxyde mit; Salze von folgenden schematischen Formeln werden genannt:

$M^I_2O \cdot Re_2O_7$	Perrhenate bzw. Metaperrhenate	farblos
$3M^I_2O \cdot Re_2O_7$	Mesoperrhenate	gelb bis rot
$M^I_2O \cdot ReO_3$	Rhenate	grün
$M^I_2O \cdot Re_2O_5$	Hyperrhenate	gelb
$M^I_2O \cdot ReO_2$	Rhenite	braun.

Indessen scheint trotzdem ein Hinweis auf die hiesigen Erfahrungen von Nutzen zur etwaigen Ergänzung und dann auch deshalb, weil, wie wir glauben müssen, eine Häufung von Erfahrungen auf dem vorliegenden, sicherlich nicht einfachen Gebiete erwünscht ist. Denn alle Versuche, soweit wir solche ausführten, sind beeinträchtigt durch die ungemein große Empfindlichkeit der niederen Oxyde gegen Oxydationsmittel und z. T. durch die kolloidale Beschaffenheit der Stoffe. Diese Oxydierbarkeit ist besonders groß bei Anwesenheit von Alkali und geeignet, bei der Handhabung der Präparate die Ergebnisse zu stören. Wir glauben also bei unseren Aussagen sehr vorsichtig sein zu müssen, obwohl wir sie durch tunlichst vollständige analytische Bestimmung der Rheniumgehalte, der Alkaligehalte und der Oxydationswerte, letzterer mit der Ferrisulfat/Permanganatmethode von GEILMANN und HURD zu sichern bemüht waren.

Vorversuche (G. A. LEHRER) hatten ergeben, daß beim Kochen von  $ReO_3$  mit luftfreier 10%iger Natronlauge eine geringe Menge reduzierender Substanz in Lösung geht; das Trioxyd färbt sich dabei oberflächlich braun, wird aber in seiner Zusammensetzung nur wenig verändert und nimmt an der Luft die ursprüngliche rote Farbe und Zusammensetzung wieder an. Nach der empfindlichen Probe von ZENGHELIS<sup>1)</sup> wurde geprüft, ob sich bei der Einwirkung von  $ReO_3$  auf die Natronlauge Wasserstoff entwickelt. Das war aber nicht der Fall.  $ReO_3$  vermag also unter diesen Bedingungen Wasser nicht zu zersetzen, wohl aber vielleicht bei höherer Temperatur (vgl. unten).

Die systematischen Versuche betrafen die Einwirkung von Alkalischmelzen auf  $ReO_2$  und  $ReO_3$  und von Natronlauge auf  $ReO_3$ .

1. Verhalten von Rheniumdioxyd in der Alkalischmelze (W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE). Ein Gemisch von etwa 0,1 g  $ReO_2$  (auf trockenem Wege gewonnen; Präparat G. A. LEH-

<sup>1)</sup> ZENGHELIS, Z. analyt. Chem 49 (1910), 729.

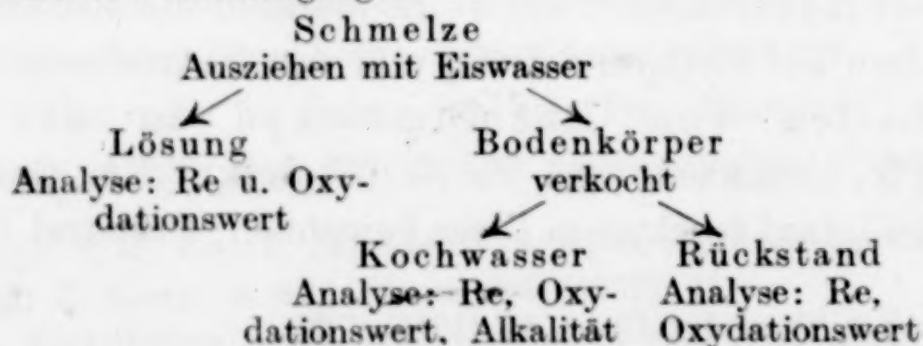
rer) und etwa 3 g Ätznatron wurden in einem Silberschiffchen erhitzt, das sich in einem mit luftfreien Stickstoff gefüllt erhaltenen Hartglasrohr befand. Die Heizung erfolgte von außen elektrisch. Die Schmelze wurde mit Eiswasser ausgezogen (der Auszug wird in folgendem als „Lösung“ bezeichnet), der Bodenkörper wurde mit Wasser verkocht. Der dann bleibende Rückstand, das Kochwasser und die Eiswasserlösung wurden für sich auf Re und Oxydationswert bzw. das Kochwasser auch auf Alkaligehalt analysiert. Extrahieren, Abtrennen der Rückstände und Auswaschen erfolgte tunlichst in Zentrifugengläschen und unter Luftabschluß.<sup>1)</sup> Einige Ergebnisse finden sich nach Temperatur und Dauer der Schmelzen geordnet in der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2  
Verhalten von  $\text{ReO}_2$  in der Alkalischemelze  
(Stoffmengen in mg)

Nr.	$t^{\circ}$	Schmelzdauer Min.	Re als $\text{ReO}_2$ eingebracht	Re		O als $\text{ReO}_2$ eingebracht	O		Re in der Lösung		Zusammen- setzung des Bodenkörpers		
				in Lösung im Kochwasser u. im Rück- stand	Differenz		in Lösung im Kochwasser u. im Rück- stand	Differenz	als $\text{NaReO}_4$	als $\text{ReO}_2$	Na:Re	Re:O	Re- Metall %
4	500—600	2	85,4	84,8	—0,6	14,6	17,0	+2,4	8,4	0,7	2:1,1	1:1,8	12
1	500—600	5	97,3	96,4	—0,9	16,7	18,5	+1,8	8,4	0,6	2:1,0	1:1,8	10
2	500—600	30	96,9	96,8	—0,1	16,6	22,2	+5,6	54,9	2,5	2:3,8	1:1,1	44
3	500—600	60	118,9	118,4	—0,5	20,7	26,0	+5,3	54,6	4,2	2:2,0	1:1,5	26
8	640	8	87,1	84,6	—2,5	14,9	18,7	+3,9	24,1	0,5	2:10	1:1,7	16
5	640	30	84,5	84,9	+0,5	14,6	17,9	+3,3	49,1	2,9	2: 6	1:0,6	64
6	640	60	85,7	86,1	+0,4	14,7	18,1	+3,4	50,4	2,9	2:38	1:0,7	63

Wie man zunächst an dem Vergleiche der eingebrachten Rheniummengen und der Summen der in den verschiedenen Teilen der Aufarbeitung analytisch wiedergefundenen Rheniummengen (der Rheniumbilanz) sieht, war, abgesehen von einem Falle (Nr. 8) die Arbeit einwandfrei verlaufen. Aber die entsprechend aufgestellte Sauerstoffbilanz ergibt überall ein merkliches Plus. Wir möchten annehmen, daß dies wenigstens zum Teile aus einer Zersetzung des mit dem

<sup>1)</sup> Schema des Versuchsganges:





12  
10  
44  
26  
16  
64  
63  
Schmelzflüsse eingeführten Wassers stammt. Das Ätznatron war an sich durchaus rein und frei von Superoxyd oder sonstigen etwa in Frage kommenden Oxydationsmitteln. Das in der Lösung befindliche Rhenium liegt zum weitaus überwiegenden Teile als Perrhenat vor; bei längerer Schmelzdauer findet man bis über die Hälfte des überhaupt vorhandenen Rheniums als solches. Aber eine kleine Menge, bewertet nach dem Permanganatverbrauch der Lösung findet sich auch in einer niedriger wertigen Form. Es kann sein, daß dieses niedrigere Rheniumoxyd in der Lösung z. T. als Kolloid vorliegt. Das Hauptergebnis der Versuche findet sich in den letzten Spalten der Tabelle 2. Bei sehr kurzer Schmelzdauer und verhältnismäßig niedriger Temperatur (Versuch Nr. 1 und 4) besitzt der beim Behandeln mit Eiswasser zurückbleibende Bodenkörper annähernd die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ ; es liegt also ein Natriumrhenit vor. Aber bei längerer Schmelzdauer und besonders bei höherer Temperatur tritt eine Nebenreaktion mehr und mehr in den Vordergrund: Der Rheniumgehalt der Bodenkörper steigt im Verhältnis zum Natriumgehalt sehr stark, der Sauerstoffgehalt nimmt ab. Dieser Befund und der Augenschein — u. a. ist die Schmelze nicht mehr gelblich sondern grau — deuten darauf, daß sich Rhenium als Metall im Bodenkörper befindet. Der Röntgenbefund bewies dies. Die entsprechende Auswertung der Analysen in der letzten Spalte der Tabelle 2 gibt eine Vorstellung von den Mengen des metallischen Rheniums. Demnach vollzieht sich, abgesehen von Nebenerscheinungen, der Schmelzvorgang so, daß einmal Natriumrhenit gebildet wird, und daß andererseits eine Disproportionierung des Rhenites in Rheniummetall und Perrhenat erfolgt, die vollkommen der im Abschnitte II geschilderten Spaltung des Säureanhydrids  $\text{ReO}_2$  entspricht. Die von I. und W. NODDACK beobachteten Zwischenstufen, Hyporhenate und Rhenate, traten bei unseren Versuchen nicht auf. Aber es erscheint verständlich, daß bei der weitgehenden, durch die hohe Temperatur und z. T. auch die lange Einwirkungsdauer beförder- ten Disproportionierung dazu kein Anlaß vorlag.

2. Verhalten von Rheniumtrioxyd in der Alkalis- schmelze (W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE). Etwa 0,1 g Rheniumtrioxyd (Präparat G. A. LEHRER, G. CORNEHL) wurde, wie bei 1. mit etwa 3 g Ätznatron geschmolzen. Indessen wurde die Tempera- tur nur bis eben zum Schmelzen gesteigert (Bunsenbrenner) und das Erhitzen nur so lange fortgesetzt, bis das  $\text{ReO}_3$  reagiert hatte (etwa 5 Min.). Beim Extrahieren der grünlich-gelblichen, trüben Schmelze

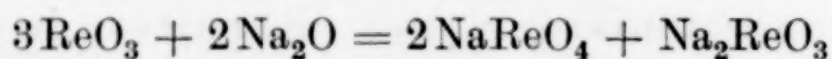
mit Eiswasser hinterblieb ein gelber Bodenkörper. Auf Grund der wie bei 1. durchgeführten Analyse ergibt sich das folgende Bild der Umsetzung (vgl. Tabelle 3): Das Verhältnis des als Perrhenat im Eiswasser gelösten Rheniums zu dem Gesamtgehalte des Bodenkörpers an

Tabelle 3

Verhalten von Rheniumtrioxyd in der Alkalischmelze  
(Alle Stoffmengen in mg)

Re als ReO <sub>3</sub> ein- gebracht	Re als Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in Eiswasser gelöst	Re im Bodenkörper		Re im Boden- körper: Re als Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> gelöst	Na : Re im Bodenkörper
		a) im Koch- wasser	b) im Rück- stand		
115	78	8	+ 27 = 35	1 : 2,2	2 : 1,25
115	81	10	+ 23 = 33	1 : 2,4	2 : 1,3
117	80	7,5	+ 28 = 35,5	1 : 2,2	2 : 1,0
161	110	11	+ 40 = 51	1 : 2,2	2 : 1,1
281	187	—	— 94 <sup>1)</sup>	1 : 2,0	

Rhenium schwankt zwischen 2,0 : 1 bis 2,4 : 1. Bei der Analyse der Bodenkörper (Verkochen und Analysieren der Lösung und des schwarzen Rückstandes) fand sich ein erheblicher Teil des Rheniums im Kochwasser, wie dies bei der außerordentlichen Oxydierbarkeit einer alkalischen Aufschlammung von Rheniumdioxydhydrat begreiflich ist. Aus der Alkalität der Kochlösung und dem Gesamtrheniumgehalte des Bodenkörpers folgt das Verhältnis Na : Re wie 2 : 1,0 bis 2 : 1,3. Danach besteht der Bodenkörper im wesentlichen aus Natriumrhenit und der Vorgang beim Verschmelzen von ReO<sub>3</sub> kann der Hauptsache nach etwa durch das Schema:



beschrieben werden. Nebenreaktionen sind auch hier u. a. Übertritt etwas oxydierbarer Substanz in das Eiswasser (etwa 0,5—0,7 mg Re) und in das Kochwasser, ferner Oxydation des Bodenkörpers durch den Luftsauerstoff; schließlich, wie wohl auch früher, Adsorptionserscheinungen und Peptisierungen. Ein Rhenat, das man als erstes Einwirkungsprodukt hätte annehmen können und das vielleicht auch z. T. entstanden war, konnte nicht erfaßt werden. Nach den Erfahrungen von I. und W. NODDACK über die Zersetzlichkeit der Rhenate ist dies verständlich.

3. Verhalten von Rheniumtrioxyd beim Schütteln mit 10%iger Natronlauge (W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE). Das Schütteln erfolgte (I) in einem gewöhnlichen oder (II) in einem heiz-

<sup>1)</sup> Aus der Differenz.



baren Schüttelapparat. Die bei niedriger Temperatur (I) entstandenen Lösungen (Tabelle 4) enthielten mit der Versuchszeit zunächst stei-

Tabelle 4  
Verhalten von Rheniumtrioxyd mit 10%iger NaOH  
(Stoffmengen in mg)

	Temp. in ° C	Schüttel- zeit in Std.	Re als $\text{ReO}_3$ eingebracht	Re als $\text{Re}_2\text{O}_7$ gelöst	Re im Bodenkörper	Re : O im Bodenkörper
II	16	1	76,0	10,5	64,9	1 : 2,95
	16	2	75,7	14,6	61,9	1 : 2,94
	16	6	80,6	18,6	61,8	1 : 2,35
	16	20	78,6	19,9	58,3	1 : 2,92
I	85	1	77,5	24,5	50,9	1 : 2,83
	85	2	77,4	27,5	50,4	1 : 2,86
	85	6	77,8	23,3	55,3	1 : 2,90
	85	20	78,3	27,0	51,6	1 : 2,85

gende Mengen an Perrhenat; indessen näherte sich die gelöste Menge einem Grenzwerte. Bei 85° (II) wird schon innerhalb 1 Stunde mehr Perrhenat gebildet, aber eine Verlängerung der Versuchsdauer ändert dann nicht mehr viel. Der Sauerstoffgehalt der braunen Bodenkörper (I) unterscheidet sich nur wenig von dem des  $\text{ReO}_3$ ; aber die Abweichungen liegen systematisch: Je mehr Perrhenat sich gebildet hat, desto tiefer liegt der Sauerstofffaktor. Entsprechend ist in Reihe II das Trioxyd noch stärker abgebaut. Die Ergebnisse sind im Verein mit den früheren eindeutig: In der Lauge vollzieht sich die Umsetzung, wie in der Schmelze, aber das entstandene Rhenit schützt als Überzug das Trioxyd mehr oder weniger vollständig gegen die weitere Reaktion.

An Nebenreaktion ist hier nur eine sehr geringe Löslichkeit oxydabler Substanz (Permanganatverbrauch der Lösung 0,04—0,09 ccm n/10) zu vermerken.

#### IV. Übersicht über Oxyde und Chloride des Rheniums und Mangans

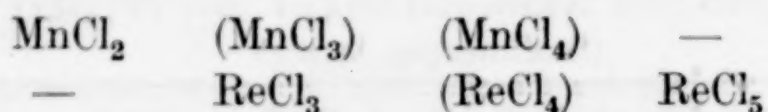
Das Bestehen folgender Oxyde von Rhenium und Mangan ist einwandfrei bewiesen:

MnO	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	—	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ (explosiv)
—	—	( $\text{Re}_2\text{O}_3$ )	$\text{ReO}_2$	$\text{ReO}_3$	$\text{Re}_2\text{O}_7$

$\text{Re}_2\text{O}_3$  entsteht, wie in einer der folgenden Abhandlungen gezeigt werden wird, in hydratischer Form aus  $\text{ReCl}_3$ ; es ist außerordentlich reaktionsfähig und zersetzt Wasser; als Gleichgewichtsprodukt im Abbau von  $\text{ReO}_2$  tritt es, wie hier gezeigt wurde, nicht auf. Ob man es wasserfrei in einigermaßen reinem Zustande isolieren kann, ist noch ungewiß. Unter den Oxyden des Mangans sind dagegen die

höheren unbeständig bzw. nicht faßbar, während die niederen Gleichgewichtsstoffe von großer und definierter Beständigkeit sind.

Ähnliche Beziehungen finden sich bei den Chloriden von Mangan und Rhenium:



$\text{MnCl}_3$  und  $\text{MnCl}_4$  sind in freiem Zustande nicht bekannt;  $\text{MnCl}_5$  ist nicht einmal in Doppelverbindungen nachgewiesen. Andererseits ließ sich das in der Manganchemie beherrschende Dichlorid beim Rhenium nicht erhalten. Eine Röntgenisotherme  $\text{ReCl}_3/\text{Re}$  gab keine Andeutungen für das Auftreten eines niederen Chlorids als  $\text{ReCl}_3$  (vgl. in den nachfolgenden Abhandlungen).<sup>1)</sup> Weiter im Gegensatz zur Manganchemie steht die ausgezeichnete Beständigkeit von  $\text{ReCl}_3$  und die Möglichkeit,  $\text{ReCl}_5$  in vollkommen reinem Zustande darzustellen.  $\text{ReCl}_4$  gibt es dagegen, soweit wir bisher wissen, ausschließlich in Doppelverbindungen.

Der vorliegende Befund stellt ein vortreffliches Beispiel für eine nach W. BILTZ<sup>2)</sup> bei homologen Elementen der Hauptgruppen und Übergangsreihen vielfach gültige Valenzregel dar, nach der oft die schwereren Elemente durch die Beständigkeit höherer, die leichteren durch die Beständigkeit niederer Verbindungen ausgezeichnet sind.

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 248.

<sup>2)</sup> Z. angew. Chemie **46** (1933), 224.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie. Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.



## Über Rheniums sesquioxyd. $\text{Re}_2\text{O}_3$

W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE

Mit einer Figur im Text

Bereits in der ersten Mitteilung über Rheniumtrichlorid<sup>1)</sup> ist darauf hingewiesen, daß durch Hydrolyse der wäßrigen Lösung oder durch Fällung mit Alkali aus der mineral-sauren Lösung von  $\text{ReCl}_3$  ein schwarzes Hydroxyd der Formel  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird.

Von vornherein war anzunehmen, daß ein Hydroxyd des dreiwertigen Rheniums noch viel empfindlicher gegen Sauerstoff sein würde als das des vierwertigen; eine Ansicht, die durch folgenden Versuch bestätigt wurde.

Von der Lösung einer abgewogenen Menge an  $\text{ReCl}_3$  in 2n-Schwefelsäure wurden gleiche Mengen entsprechend 0,0513 g Re abgemessen und alkalisch gemacht. Nachdem bestimmte Zeit Sauerstoff eingeleitet war, wurde der Oxydationswert des Rheniums in der Flüssigkeit nach dem Ferrisulfat-Permanganatverfahren<sup>2)</sup> ermittelt und die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte gefunden.

Tabelle 1  
Oxydation von  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Sauerstoff

Zeit Min.	$\text{KMnO}_4$ $\text{cm}^3 \text{ n}/10$	Wertigkeit des Re	Zeit Min.	$\text{KMnO}_4$ $\text{cm}^3 \text{ n}/10$	Wertigkeit des Re
0	11,02	3,000	15	2,54	6,078
5	7,43	4,304	30	0,50	6,819
10	5,01	5,181	60	0,25	6,910

Die Oxydation verläuft sehr schnell zum Perrhenat, was sich auch dadurch kenntlich macht, daß die trüben und dunkelgefärbten Lösungen farblos und wasserklar werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist erheblich größer als beim  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter den gleichen Versuchsbedingungen<sup>3)</sup> und steht im krassen Gegensatz zu der Beständigkeit saurer Lösungen von  $\text{ReCl}_3$ <sup>4)</sup> gegen Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 16. Dez. 1932.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 350.

<sup>3)</sup> W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 260.

<sup>4)</sup> W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 248.

Unter diesen Umständen konnte die Darstellung eines einigermaßen reinen  $\text{Re}_2\text{O}_3$  nur unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Luft gelingen. Daher wurden alle Lösungen mit im Stickstoffstrom ausgekochtem Wasser bereitet und während der Umsetzungen dauernd sauerstofffreier Stickstoff durch dieselben geleitet. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln gelang es, aus salzsauren Lösungen von  $\text{ReCl}_3$  in der Kälte durch  $\text{NaOH}$  Niederschläge zu erhalten, deren Rhenium-Sauerstoffverhältnis zwischen  $\text{Re}_2\text{O}_{3,07}$  und  $\text{Re}_2\text{O}_{3,22}$  lag.

Fällungen in der Wärme, die infolge der günstigeren Eigenschaften des Hydroxyds vorzuziehen sind, führten dagegen stets zu erheblich sauerstoffreicheren Verbindungen zwischen  $\text{Re}_2\text{O}_{3,2}$  bis  $\text{Re}_2\text{O}_{3,4}$ , je nach Höhe der Fällungstemperatur und Dauer des Erhitzens.

Auch bei der Hydrolyse rein wäßriger Lösungen von  $\text{ReCl}_3$  durch Aufkochen fielen stets Niederschläge mit höherem Sauerstoffgehalt an, meistens zwischen  $\text{Re}_2\text{O}_{3,24}$  bis  $\text{Re}_2\text{O}_{3,39}$ .

Da diese Oxydation unmöglich durch Zutritt von Luft bedingt sein konnte, trat der Gedanke auf, daß  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , wie eine Reihe anderer niederwertiger Oxyde, imstande sei, Wasser zu zersetzen.

R. C. YOUNG<sup>1)</sup> konnte kürzlich zeigen, daß Salze des dreiwertigen Wolframs Wasser unter Abspaltung von Wasserstoff zersetzen und dabei in den vierwertigen Zustand übergehen und daß die Geschwindigkeit abhängig ist von der Alkalität der Lösung. Auch Ferrohydroxyd vermag, bei Anwesenheit von Ferroionen in der Lösung merklich Wasser zu zersetzen.<sup>2)</sup>

Rein qualitativ ließ sich das Auftreten von Wasserstoff beim Kochen eines Gemisches von  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{NaOH}$  leicht dadurch zeigen, daß der durch die Lösung geleitete Stickstoff nach ZENGHELIS<sup>3)</sup> auf Wasserstoff geprüft wurde, wobei stets deutliche bis stark positive Resultate erhalten wurden.

Quantitativ wurde der Vorgang in der folgenden Versuchsanordnung (Fig. 1) verfolgt.

In das Kölbchen A von 75 cm<sup>3</sup> Inhalt wurde reines  $\text{ReCl}_3$  eingewogen und durch sorgfältig von Sauerstoff befreiten Stickstoff alle Luft vertrieben. Dann ließ man durch den Trichter 30 bis 40 cm<sup>3</sup> im Stickstoff ausgekochtes Wasser bzw. Lauge oder Säure einfließen und erhitzte den Kolbeninhalt 30 bis 60 Min. zum schwachen Sieden, während dauernd ein mäßiger Stickstoffstrom aufrecht erhalten wurde.

<sup>1)</sup> RALPH C. YOUNG, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 4515—19.

<sup>2)</sup> G. SCHIKORR, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 33.

<sup>3)</sup> Z. analyt. Chem. **49** (1910), 729.



Der eingeschliffene Rückflußkühler *K* kondensierte die Hauptmenge des verdampfenden Wassers, während die letzten Reste dem Gasstrom in dem mit Alkohol-Kohlensäure gekühlten Ausfriergefäß entzogen wurden. Das Chlorcalciumrohr *I*, zur einen Hälfte gefüllt mit etwas angefeuchtetem Chlorcalcium und zur anderen mit trockenem, sollte die Wasserdampftension des Gasstromes auf die für  $\text{CaCl}_2$  passende

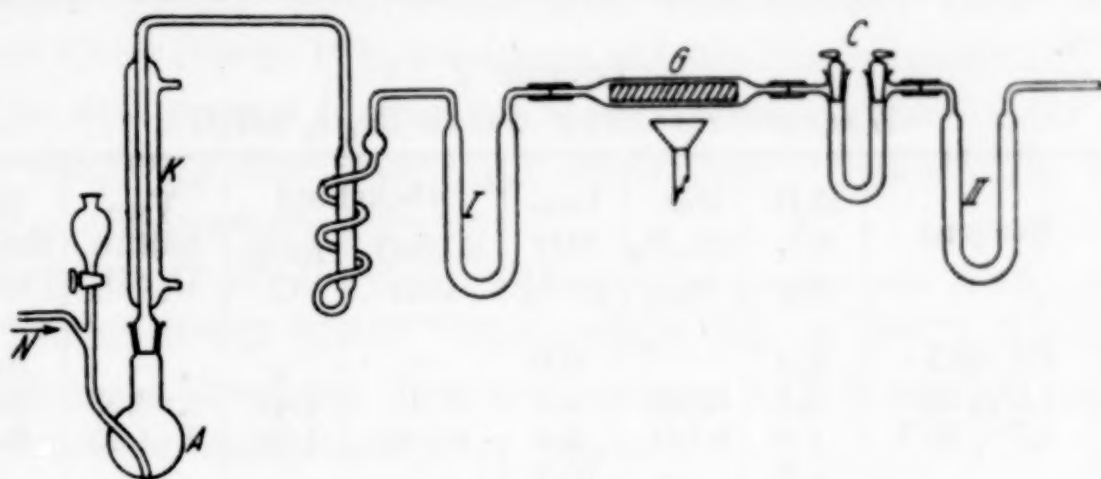


Fig. 1

Größe bringen. Im Glührohr *G*, mit engmaschigem, stark oxydiertem Kupferdrahtnetz fest gefüllt, erfolgte bei schwacher Rotglut die Oxydation des beigemischten Wasserstoffs zu Wasser, dessen Menge in dem gewogenen Chlorcalciumrohr *C* ermittelt wurde. Chlorcalciumrohr *II* ist nur als Schutzrohr gedacht.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Versuche wurden im Kölbchen aus eingewogenen Mengen reinsten Magnesiums und Säure bekannte Wasserstoffmengen in Freiheit gesetzt und nach dem geschilderten Verfahren ermittelt mit dem Ergebnis, daß die gewogene Wassermenge mit der berechneten innerhalb der Wägefehler übereinstimmte; beispielsweise wurden gefunden anstatt der verlangten Menge von 0,391 bzw. 1,141 mg Wasserstoff 0,412 bzw. 1,152 mg, ein Ergebnis, das unseren Ansprüchen vollauf genügte und die Bestimmung mit einer Genauigkeit von etwa 0,02 mg H gestattete.

In stärker saurer Lösung erfolgt beim Kochen wohl eine teilweise Hydrolyse, aber keinerlei Wasserzersetzung, wie es auch auf Grund der Beständigkeit saurer Lösungen von  $\text{ReCl}_3$  gegen Sauerstoff<sup>1)</sup> nicht zu erwarten war.

In Lösungen mit etwa 1% freier Säure erfolgt eine weitgehende Ausscheidung von Hydroxyd und bereits eine merkliche Wasserzersetzung.

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 248.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 214.

In alkalischer Lösung wird sie immerhin erheblich, wenigstens anfangs, wo die Entwicklung feiner Gasbläschen zu erkennen ist. Nach einiger Zeit hört sie schließlich auf, bedingt durch Schutzüberzüge von  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bzw. Rhenit. Eine quantitative Überführung in  $\text{ReO}_2$  gelang in keinem Falle.

Wie uns besondere Versuche zeigten, ist  $\text{ReO}_2$  nicht imstande, Wasser bzw. verdünnte Alkalilaugen unter Wasserstoffabspaltung zu zerlegen.

Tabelle 2  
Wasserzersetzung durch  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

ReCl <sub>3</sub> angew. mg	Reagens	H <sub>2</sub> O gef. mg	Ent- spr. H <sub>2</sub> mg	Um- satz in %	Rückstand		Ver- hältnis O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub>	Formel des Rück- standes
					KMnO <sub>4</sub> titr.	Aufg. O		
390,0	5% HCl	0,0	—	0,0	—	—	—	Re <sub>2</sub> O <sub>3,01</sub>
641,2	1,2% HCl	0,8	0,090	4,1	87,1	0,49	1 : 2,93	Re <sub>2</sub> O <sub>3,03</sub>
485,6	0,7% HCl	1,4	0,157	9,4	64,75	1,29	1 : 1,95	Re <sub>2</sub> O <sub>3,10</sub>
521,8		1,6	—	10,0	—	—	—	—
521,8	5% NaOH	5,0	—	31,2	—	—	—	—
521,8	17% NaOH	5,8	0,649	36,1	65,11	4,95	1 : 2,09	Re <sub>2</sub> O <sub>3,35</sub>
382,6	50% NaOH	5,2	0,582	44,1	46,26	4,83	1 : 1,93	Re <sub>2</sub> O <sub>3,46</sub>
593,0	50% NaOH	5,6	0,627	30,7	74,83	4,97	1 : 2,01	Re <sub>2</sub> O <sub>3,31</sub>

Der im Zersetzungskolben verbliebene Rückstand wurde sofort in Ferrisulfat und Schwefelsäure gelöst und mit n/10 KMnO<sub>4</sub> der Oxydationswert ermittelt. Diese Titration ergibt einmal die aufgenommene Menge Sauerstoff und gleichzeitig die Formel des Bodenkörpers, die in der letzten Spalte verzeichnet ist.

Vergleicht man die durch Permanganattitration des Bodenkörpers ermittelte aufgenommene Sauerstoffmenge mit der des entbundenen Wasserstoffes, so verhalten sich die molekularen Mengen wie 1 : 2, ein Zeichen, daß der Sauerstoffzuwachs nur durch Wasserzersetzung bedingt ist. Der stark abweichende Wert des zweiten Versuches ist durch den bei der kleinen Wassermenge stark ins Gewicht fallenden Wägefehler verursacht.

Es steht somit außer Zweifel, daß das aus ReCl<sub>3</sub> erhaltene Hydroxyd in neutraler und auch schwach saurer Lösung zur Wasserzersetzung imstande ist und in alkalischer Lösung weitgehend mit Wasser reagiert. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben von W. MANCHOT und DÜSING<sup>1)</sup>, nach denen dreiwertiges Rhenium weder in saurer noch alkalischer Lösung Wasser zersetzt.

Eine Andeutung für den von I. und W. NODDACK<sup>2)</sup> gegebenen

<sup>1)</sup> W. MANCHOT u. J. DÜSING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1932), 21.

<sup>2)</sup> I. u. W. NODDACK, Das Rhenium, 1933, S. 70.



komplizierten Vorgang bei der Einwirkung von  $\text{NaOH}$  auf  $\text{ReCl}_3$  bzw.  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurde nicht beobachtet.

Auch unter Berücksichtigung der gemachten Erfahrungen gelang es bisher nicht, zu reinem, trockenem  $\text{Re}_2\text{O}_3$  zu gelangen.

Präparate, die durch Aufkochen schwach saurer Lösungen von  $\text{ReCl}_3$  erhalten wurden, entsprechen wohl in der Wertigkeit  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , enthielten jedoch trotz sorgfältigen Auswaschens stets merkliche Mengen Chlor (bis zu 10% berechnet auf das Trockenprodukt). Ebenso erfolgte eine geringe Oxydation beim Trocknen (frisch gefälltes Produkt:  $\text{Re}_2\text{O}_{3,009}$  bzw.  $\text{Re}_2\text{O}_{2,930}$ , nach dem Trocknen im Vakuum  $\text{Re}_2\text{O}_{3,4}$ . Chlorgehalt 8,3%).

Erfolgte die Hydrolyse in wäßrigen Lösungen von  $\text{ReCl}_3$ , so erhielt man Produkte mit hohen Chlorgehalten (bis zu 20%), deren Re-O-Verhältnis im feuchten Präparat nahezu 2:3 entsprach und nach dem Trocknen sauerstoffreicher wurde.

Durch Fällung in alkalischer Lösung wurden, wie zu erwarten, teilweise oxydierte, mit Chlor und Natrium verunreinigte Präparate erhalten, deren Formeln zu  $\text{Re}_2\text{O}_{3,3-3,5}$  führten.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.

## Rheniumpentachlorid

VON WILHELM GEILMANN, FRIEDRICH WILHELM WRIGGE  
und WILHELM BILTZ.

Mit einer Figur im Text

Die Literatur gibt an, es sei Rheniumtetrachlorid in reinem Zustande zu erhalten, Rheniumpentachlorid aber nicht. In Wirklichkeit ist es umgekehrt.

Die ersten Zweifel an der Einheitlichkeit der durch Chlorieren von Rheniummetall erhaltenen Sublimate hat wohl HÖNIGSCHMID<sup>1)</sup> ausgesprochen. Die Zusammensetzung seiner Präparate lag bei etwa  $\text{ReCl}_{4.3}$ . Mit voller Bestimmtheit erklärten dagegen BRISCOE und Mitarbeiter<sup>2)</sup>, das betreffende Präparat sei analysenreines Rheniumtetrachlorid und diese Angabe hat weite Verbreitung gefunden. Indessen schlug ein Versuch von GERTRUD CORNEHL (vgl. die vorangehende Abhandlung), das Tetrachlorid auf dem von diesen Autoren beschriebenen Wege zu erhalten, fehl; der Rheniumgehalt der Substanz lag tiefer als der für  $\text{ReCl}_4$  berechnete. Als wir das Rohprodukt der Einwirkungen von Chlor auf Rheniummetall zum Ausgangspunkte unserer Darstellung von Rheniumtrichlorid machten<sup>3)</sup>, äußerten wir uns daher über diesen Ausgangsstoff nur bedingt und sprachen absichtlich nicht von einem Rheniumtetrachlorid, sondern von einem Präparate, das „nach Angabe“ der genannten englischen Autoren Rheniumtetrachlorid ist. Im Laufe des W. S. 1932/33 wurden die vorliegenden Verhältnisse aufgeklärt; der Befund wurde von W. GEILMANN am 19. 1. d. Js.<sup>4)</sup> vorgetragen: Bei der Chlorierung von Rheniummetall entsteht zunächst überwiegend Rheniumpentachlorid. Durch Umsublimieren im Hochvakuum kann das Pentachlorid leicht analysenrein erhalten werden. Aus

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 310.

<sup>2)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931, II, 2163.

<sup>3)</sup> W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 16. Dez. 1932.

<sup>4)</sup> Vgl. Z. angew. Chemie **46** (1933), 223.



dem Pentachlorid entsteht beim Erhitzen in reiner Stickstoffatmosphäre das Rheniumtrichlorid, das weiter gereinigt werden kann, wie von uns beschrieben. Irgendwelche Anzeichen für das Bestehen von Rheniumtetrachlorid im freien Zustande sind uns bisher niemals begegnet; man ist hinsichtlich dieses Stoffes bisher auf seine stabilisierten Doppelverbindungen angewiesen.

Nach BRISCOE und Mitarbeitern von uns dargestellte Rohpräparate hatten Zusammensetzungen von etwa 51 bis 52% Re (ber. für  $\text{ReCl}_4$  56,8% Re; für  $\text{ReCl}_5$  51,2% Re). Sublimiert man ein solches Präparat im Chlorstrome, so erhält man uneinheitliche Fraktionen etwa von der Zusammensetzung Re : Cl wie 1 : 3,85, 4,54, 4,73 und 4,88 nach steigender Flüchtigkeit geordnet. Offenbar hemmt die Anwesenheit des Chlors die Zersetzung des Pentachlorids nicht in dem Maße, wie die Temperaturerhöhung beim Sublimieren unter Atmosphärendruck sie befördert. Eine Sublimation im Hochvakuum führt ohne weiteres zum Ziele:

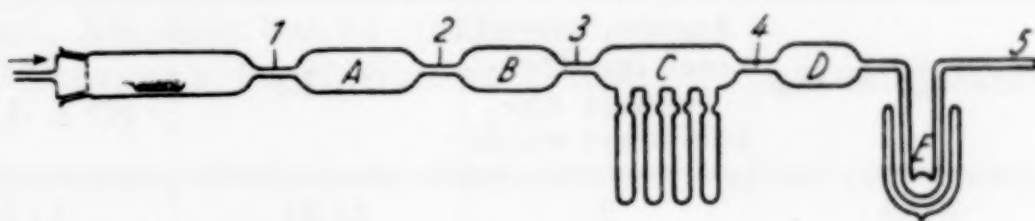


Fig. 1

In einem Hartglasgeräte (Fig. 1) wurde ein Schiffchen mit Rheniummetall<sup>1)</sup> im Chlorstrome auf etwa 500° erhitzt gehalten. Die entstehenden schwarzbraunen Dämpfe verdichten sich in A zu einer fast schwarzen Kristallmasse. Man schmolz dann bei 1 ab, schloß bei 5 eine Quecksilberdampfstrahlpumpe an, evakuierte und entfernte zunächst durch gelindes Erwärmen (20—50°) die geringen Anteile an sehr leicht flüchtigem Oxydchlorid ( $\text{ReOCl}_4$ ), die in D und E verdichtet wurden. Die Hauptmenge des Pentachlorids wurde dann bei 150—250° nach B übergetrieben und das Rohr bei 2 abgeschmolzen. Schließlich sublimierte man bei 200° von B nach C, wobei in B nur ein geringer Rückstand verblieb, schmolz bei 3 und 4 ab und verteilte das Präparat durch Schütteln auf die einzelnen Ansatzröhrchen von C, die dann abgeschmolzen wurden. Der in A verbliebene erste Rückstand löste sich in Wasser mit roter Farbe und enthielt erhebliche Mengen an  $\text{ReCl}_3$ . Die in C gesammelte Hauptmenge ist reines Pentachlorid.

<sup>1)</sup> Es genügt das schwach alkalihaltige aus  $\text{KReO}_4$  erhaltene Metall; der Alkaligehalt hinterbleibt im Schiffchen als  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ .

Zur Rheniumbestimmung wurde die Probe aus dem Röhrchen unmittelbar in Natronlauge eingetragen, der sofort ausfallende schwarze Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd gelöst, die Lösung eingedampft und der fast zur Trockene gebrachte Rückstand nochmals mit Wasserstoffsuperoxyd nachoxydiert. Meist fällt man die oxydierte Lösung unmittelbar mit Nitron; in zwei Fällen wählte man den Umweg über das Sulfid.

Bei der Chlorbestimmung bediente man sich des früher am Rheniumtrichlorid<sup>1)</sup> erprobten Aufschlusses mit Ätzkalk, um sicher den dort geschilderten Zufällen zu entgehen, die eine Bildung komplexer chlorhaltiger Rheniumverbindungen mit sich bringt. Allerdings gehört eine gewisse Übung dazu, bei dem Einwägen einen Verlust an Chlor und Chlorwasserstoff zu vermeiden, da  $\text{ReCl}_5$  äußerst luftempfindlich ist.

## Analyse von Rheniumpentachlorid

Präp. Nr.	Einwaage in mg	Angabe, wieviel mal im Hochvakuum umsublimiert wurde	% Re	Re : Cl (Cl a. d. Diff.)
1	334,8	2	51,31	1 : 4,99
2	62,6	2	50,91	1 : 5,07
3	121,4	1	51,17	1 : 5,01
4	45,6	2	51,62	1 : 4,93
5	74,0	3	51,56	1 : 4,94
6	81,8	3	51,33	1 : 4,98
9	143,9	2	50,77	1 : 5,10
10	179,2	3	51,36	1 : 4,98
7	229,4 <sup>2)</sup>	1	51,05	1 : 5,04
8	69,2 <sup>2)</sup>	4	51,60	1 : 4,93
			% Cl	Re : Cl (Re a. d. Diff.)
1	58,2	2	48,88	1 : 5,02
2	145,2	2	49,20	1 : 5,09
6	113,4	3	48,73	1 : 4,99
3	390,4	1	48,32	1 : 4,91
Gef. im Mittel			Ber. für $\text{ReCl}_5$	
Re 51,27			51,24	
Cl 48,78			48,76	
100,05				

Durch die Analysen ist in der Tabelle der Nachweis erbracht, daß nach dem geschilderten Verfahren reines Rheniumpentachlorid

<sup>1)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, mathem.-phys. Kl. 16. Dez. 1932. S. 582.

<sup>2)</sup> Re-Bestimmung durch vorherige Ausfällung als Sulfid und Überführung des Sulfids in das Nitronperrhenat.



entsteht und daß dies durch Umsublimieren im Hochvakuum seine Zusammensetzung nicht ändert.

Rheniumpentachlorid ist tiefbraunschwarz; die Dämpfe sind dunkelbraun. Unter Atmosphärendruck läßt es sich nicht unzersetzt verflüchtigen; auch schon beim Schmelzen scheint bereits eine gewisse Zersetzung einzutreten. Wir wollen daher Angaben hierüber und über die Tension des Stoffes verschieben, bis Sonderversuche vorliegen. DON M. YOST und G. O. SHULL<sup>1)</sup> berichten über Dichte und Molekularzustand von  $\text{ReCl}_4$  und  $\text{ReCl}_6$  in Gasform. Diesen Angaben scheint vorläufig eine Basis insofern einigermaßen zu fehlen, als weder der eine noch der andere Stoff bisher überhaupt dargestellt werden konnte.

Über das chemische Verhalten von Rheniumpentachlorid werden zugleich mit einigen Ergänzungen zu unseren früheren Angaben über das Rheniumtrichlorid in einer der folgenden Abhandlungen<sup>2)</sup> Mitteilungen gemacht.

<sup>1)</sup> Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 4657.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 248.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie,

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.

## Über einige Reaktionen der Rheniumchloride

Von W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE

Mit 3 Figuren im Text

### I. Rheniumtrichlorid

#### A. Die Hydrolyse von Rheniumtrichlorid

Wie bereits früher mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, erweisen sich wäßrige Lösungen von Rheniumtrichlorid als wenig haltbar und entfärben sich beim Stehen schnell unter Abscheidung eines schwarzen Hydroxydes und Bildung freier Salzsäure. Da aus frisch bereiteten Lösungen mit Silbernitrat kein Chlorsilber ausfällt, sie demnach kaum dissoziiert sein dürften, läßt sich der Verlauf der Hydrolyse leicht durch

Verfolgung der Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösung feststellen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach dem üblichen Verfahren mit n/50- und n/100-Lösungen vorgenommen und diese durch Auflösen von 0,0976 bzw. 0,0488 g reinstem, frisch umsublimiertem  $\text{ReCl}_3$  in ausgekochtem, luftfreiem Wasser bereitet. Gearbeitet wurde bei 0 und 25°, und die Messungen anfangs alle 30 Sekunden, später in größeren Abständen ausgeführt.

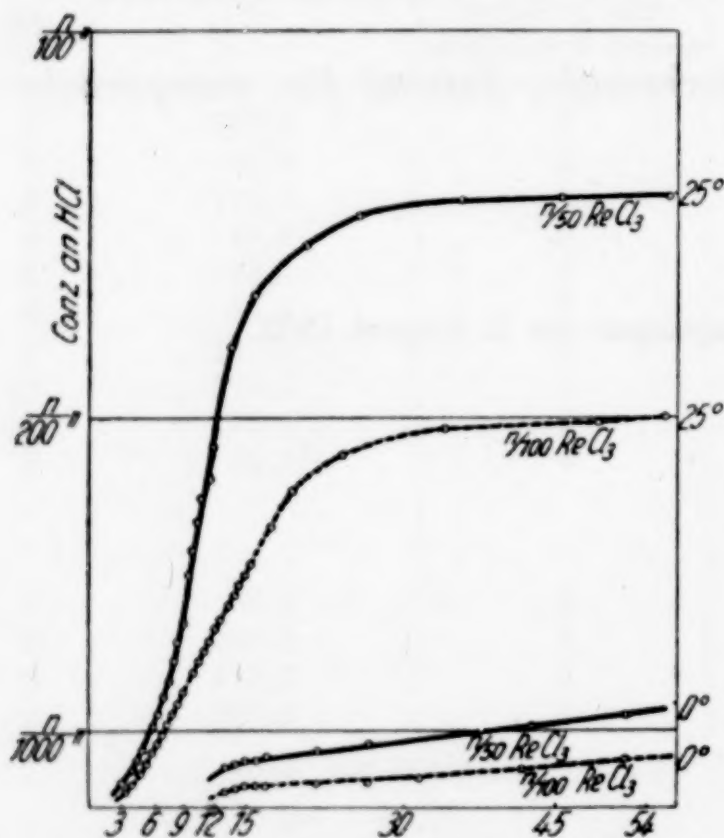


Fig. 1. Hydrolyse von  $\text{ReCl}_3$

Kurven der Fig. 1, in der die Zunahme der Azidität, berechnet auf Normalität an HCl, in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist.

Die anfangs geringe Leitfähigkeit nimmt bei 25° zuerst sehr schnell, später langsamer zu, da der weitere Verlauf der Hydrolyse

<sup>1)</sup> W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 16. Dez. 1932.



durch die bereits gebildeten H-Ionen zurückgedrängt wird. Selbst nach 72 Std. war bei 25 und 0° das Ende noch nicht erreicht. Wurden die Lösungen jetzt kurz aufgekocht, so verlief die Hydrolyse vollständig und die Messungen der wieder abgekühlten Lösungen führte praktisch zu den gleichen Werten, wie sie in n/50- bzw. n/100-Salzsäure bei gleicher Temperatur gemessen wurden. Bei 0° erfolgt, wie zu erwarten war, die Hydrolyse bedeutend langsamer. Die Anfangsmessungen geben nicht den Leitfähigkeitswert des benutzten Wassers, da bereits während des Lösens, das etwa 3 Minuten in Anspruch nahm, die Hydrolyse einsetzt.

#### B. Die Reduktion von Rheniumtrichlorid durch Wasserstoff

Beim Erhitzen von  $\text{ReCl}_3$  in Wasserstoff erfolgt bei etwa 250 bis 300° die Reduktion zum Metall unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Wird letzterer in vorgelegter Lauge aufgefangen und titrimetrisch bestimmt, so erhält man das bequemste Verfahren zur Analyse von Rheniumtrichlorid.

Wurde die Reduktion bei konstanter Temperatur durchgeführt und die abgespaltene Menge an Chlorwasserstoff in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt, so ergeben sich Kurven mit unstetigem Verlauf, aus denen fälschlich auf die Existenz niederer Halogenide geschlossen werden könnte. Durch röntgenographische Prüfung teilweise reduzierter  $\text{ReCl}_3$ -Proben läßt sich jedoch zeigen, daß neben  $\text{ReCl}_3$  nur die Linien des Metalls auftreten, demnach die Reduktion nicht über ein niederes Chlorid, sondern direkt zum Metall führt, wie die Zusammenstellung der Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1  
Röntgenographische Untersuchungen von teilweise  
reduziertem Rheniumtrichlorid

Zusammensetzung des Präparates		Röntgenographischer Befund <sup>1)</sup>
Formel	% Metall	
$\text{ReCl}_{2,88}$	2,8	Nur das Bild von $\text{ReCl}_3$ keine weiteren Linien, auch keine des Rheniums
$\text{ReCl}_{2,56}$	9,9	Die Linien des $\text{ReCl}_3$ sind vorhanden, daneben das Bild des Metalls
$\text{ReCl}_{1,99}$	24,4	Sehr starke Metalllinien, daneben sind die Linien des $\text{ReCl}_3$ noch recht deutlich vorhanden
$\text{ReCl}_{0,95}$	57,1	Nur das Bild des Metalles, keine Linien mehr vom $\text{ReCl}_3$ , aber auch keine anderen Linien

<sup>1)</sup> Herrn Dr. MEISEL, der die Liebenswürdigkeit hatte, die röntgenographische Prüfung durchzuführen, sei besonders gedankt.

Die Unstetigkeit der Kurve erklärt sich durch Verzögerungserscheinungen; offenbar umhüllt das auftretende Metall das noch nicht reduzierte Trichlorid und erschwert den Zutritt von Wasserstoff.

Irgendwelche Anzeichen für die Entstehung eines niederen Chlorides sind demnach nicht vorhanden.

### C. Die Oxydation von Rheniumtrichlorid

Rheniumtrichlorid ist in saurer, wäßriger Lösung außerordentlich beständig gegen Sauerstoff, während das Hydroxyd sehr leicht oxydiert wird, wie an anderer Stelle gezeigt ist.<sup>1)</sup>

Wurde durch eine Lösung von  $\text{ReCl}_3$  in 2/n-Schwefelsäure Sauerstoff geleitet und von Zeit zu Zeit bestimmte Mengen der Lösung abpipettiert und die Wertigkeit des gelösten Rheniums durch Titration mit Ferrisulfat und Permanganat ermittelt, so ergeben sich, wie die Zahlen der Tabelle 2 zeigen, keinerlei Änderungen, wonach jede Oxydation unterblieben ist.

Tabelle 2  
Oxydation von Rheniumtrichlorid durch Sauerstoff  
in saurer Lösung

Zeit	Wertigkeit	Zeit	Wertigkeit
0 Min.	3,019	120 Min.	3,048
30 „	3,051	150 „	3,086
60 „	3,051	15 Std.	3,065
90 „	3,058	24 „	3,058

Für jede Bestimmung wurden 25 ccm Lösung entsprechend 0,05265 g  $\text{ReCl}_3$  verwandt. Abgesehen von der geringen Erhöhung gegen den Anfangswert nach 30 Minuten treten keinerlei Änderungen auf, die außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode liegen. Diese anfängliche Zunahme ist zurückzuführen auf gelösten Sauerstoff, der den Oxydationswert der Ferrisalzlösung selbstverständlich etwas erhöht. Diese Feststellung der Beständigkeit saurer Lösung des dreiwertigen Rheniums steht im Widerspruch zu der Beobachtung von MANCHOT und DÜSING<sup>2)</sup>, nach der die durch elektrolytische Reduktion in 2n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen Salze des dreiwertigen Rheniums schnell oxydiert werden.

Wird dagegen festes  $\text{ReCl}_3$  im Sauerstoff oder auch in Luft erhitzt, so erfolgt lebhaft Oxydation unter Bildung von Oxychloriden

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. FR. W. WREIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 239.

<sup>2)</sup> W. MANCHOT u. J. DÜSING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 21.



und Abspaltung von Chlor. Das Rheniumtrichlorid wurde in einem Schiffchen erhitzt (vgl. Fig. 2) und die Vorlage *A* durch Alkohol-Kohlensäure tief gekühlt. Bei etwa 400° erfolgte unter Feuererscheinung die Verbrennung des  $\text{ReCl}_3$  unter Ausstoßen eines tiefgrünen Dampfes, der im Kältebad zu einer schmutzig braunen Masse erstarrte. Sobald alles Trichlorid verdampft und das Oxydationsprodukt restlos

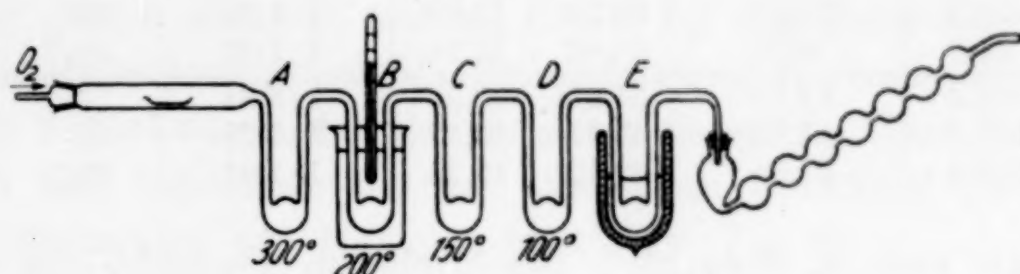


Fig. 2

durch Fächeln mit kleiner Flamme in die Vorlage getrieben war, wurde der Sauerstoff durch reinen Stickstoff verdrängt. Das Rohprodukt wurde durch Erhitzen im Paraffinbade fraktioniert, während die Kugel *E* mit Alkohol-Kohlensäure gekühlt wurde. Aufgefangen wurden 4 Fraktionen:

1. Eine bis 200° nichtflüchtige, braune Masse, die in dicken Nadeln kristallisierte und zwischen 29,5 und 30,5° schmolz.
2. Ein bis 150 und 200° flüchtiger Teil, der ebenfalls in braunen Nadeln erstarrte. Schmelzpunkt  $30^\circ \pm 0,5$ .
3. Eine tiefgrüne, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen zwischen 8 und 10° zu einer braunen Masse erstarrte und beim weiteren Fraktionieren einen braunen, bei 30° schmelzenden Rückstand hinterließ.
4. Eine unter 100° flüchtige, schwach grünliche Flüssigkeit, die im Kältebad zu weißen Nadeln erstarrte, der Schmelzpunkt lag zwischen 3 und 4°.

Die einzelnen Rohre wurden dann abgeschmolzen und Menge und Zusammensetzung ihres Inhaltes bestimmt. Die Masse wurde in Wasser unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst und zuerst durch Titration mit  $n/10\text{-NaOH}$  die Azidität der Lösung ermittelt; anschließend erfolgte die getrennte Bestimmung des Rheniums durch Nitronfällung und die des Chlors in gleichen Teilen. Das Ergebnis der Untersuchung gibt die Tabelle 3 (S. 252) wieder.

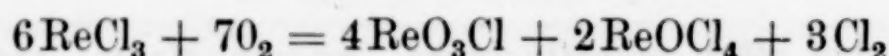
Durch weitere Fraktionierung lassen sich die reinen Stoffe isolieren, die in ihrer Eigenschaft und Zusammensetzung den von

Tabelle 3

## Analyse der Oxydationsprodukte des Rheniumtrichlorids

Probe	Menge mg	Verbrauch an n/10-NaOH cm <sup>3</sup>	Prozent		Molverhältnis Re : Cl	Gehalt an	
			Re	Cl		ReO <sub>3</sub> Cl	ReOCl <sub>4</sub>
1	174,0	24,94	54,76	41,23	1:3,96	—	100
2	234,8	28,82	59,31	32,70	1:2,90	32	68
3	416,5	33,16	68,20	15,88	1:1,22	91	9
4	94,0	6,73	65,42	12,74	1:1,03	98,7	1,3
1	304,3	42,75	54,93	40,36	1:3,84	7	93
3	506,6	41,75	67,31	16,47	1:1,28	89	11
4	289,6	21,35	69,13	13,26	1:1,01	99,7	0,3

A. BRUCKL und K. ZIEGLER<sup>1)</sup> beschrieben Oxychloriden ReO<sub>3</sub>Cl und ReOCl<sub>4</sub> entsprechen. Als besondere zufällige Beobachtung am ReO<sub>3</sub>Cl sei noch erwähnt, daß das Produkt lichtempfindlich ist. Bei der Einwirkung von Sonnenlicht wird die anfangs völlig farblose Flüssigkeit innerhalb weniger Minuten rotviolett. Beim Liegen im Dunkeln verschwindet die Färbung langsam wieder. Die molekularen Mengen der beiden Oxychloride verhalten sich etwa wie 2:1, so daß die Reaktion wahrscheinlich nach der Gleichung:



erfolgen dürfte; auch die Menge des abgespaltenen Chlors deckt diese Formel, denn statt 1 Mol Cl<sub>2</sub> auf 2 ReCl<sub>3</sub> wurden in der vorgelegten Jodkalilösung gefunden 0,937.

Das von H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. J. RUDGE<sup>2)</sup> beschriebene Oxychlorid ReO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, das bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Sauerstoff auf Metall entstehen sollte, konnte nicht gefunden werden. Ebenso wenig konnte dieses aus den bei der Einwirkung von Chlor auf ReO<sub>2</sub> und ReO<sub>3</sub> erhaltenen Reaktionsprodukten isoliert werden; in allen Fällen trat nur ReO<sub>3</sub>Cl und ReOCl<sub>4</sub> in wechselnden Mengenverhältnissen auf.

## II. Rheniumpentachlorid

A. Der thermische Zerfall von ReCl<sub>5</sub>

Der thermische Zerfall des ReCl<sub>5</sub> beim Erhitzen im trockenen Stickstoffstrom wurde seinerzeit für die präparative Darstellung des Trichlorids ausgenutzt, ohne daß damals der Vorgang eingehender

<sup>1)</sup> A. BRUCKL u. K. ZIEGLER, *Ber.* **65** (1932), 916—18.

<sup>2)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. J. RUDGE, *Journ. chem. Soc. London* **1932**, 1104.



geprüft wurde. Es kann entweder eine einfache Abspaltung von Chlor nach der Formel  $\text{ReCl}_5 = \text{ReCl}_3 + \text{Cl}_2$  stattfinden oder, was viel unwahrscheinlicher ist, ein Zerfall in ein niederes und höheres Chlorid eintreten; formelmäßig etwa  $2\text{ReCl}_5 = \text{ReCl}_3 + \text{ReCl}_7$ . Zur Klärung dieser Frage wurde die thermische Zersetzung von  $\text{ReCl}_5$  im Stickstoffstrom quantitativ verfolgt und Menge und Art der isolierten Produkte analytisch ermittelt.

Wir gingen aus von reinem, direkt bei der Herstellung<sup>1)</sup> in ein Glasrohr abgeschmolzenen Rheniumpentachlorid, dessen Menge durch späteres Zurückwägen des Rohres ermittelt wurde. Das Rohr wurde geöffnet und schnell in die mit trockenem Stickstoff gefüllte Zersetzungsapparatur aus Hartglas überführt (Fig. 3).

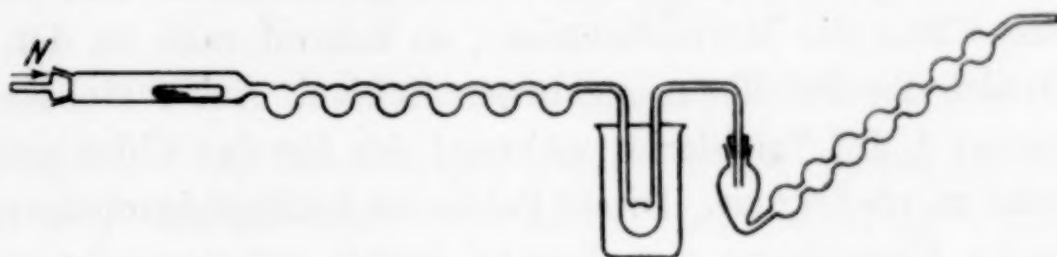


Fig. 3

Nachdem die eingedrungene Luft wieder durch Stickstoff verdrängt war, wurde das Chlorid langsam in die erste Kugel getrieben und dann von Kugel zu Kugel weiter sublimiert, wobei jedesmal darauf geachtet wurde, daß das Erhitzen erst dann aufhörte, wenn in der Kugel nur der reingrüne Dampf des Trichlorids zu sehen war. Nach 6maliger Wiederholung der Sublimation wurde der leicht flüchtige Teil in das mit Eis gekühlte U-Rohr getrieben. Der dort nicht kondensierte Teil wird durch den Stickstoff in das vorgelegte, mit 10%iger Jodkalilösung gefüllte 10-Kugellohr überführt, wo auftreten des freien Chlor die Ausscheidung der äquivalenten Menge Jod bedingt.

Nach Beendigung des Versuchs wurde das U-Rohr abgeschmolzen und das abgeschiedene Jod durch Titration mit Thiosulfat ermittelt. Das in dem eingeführten Röhrchen und den Kugeln zurückgebliebene Trichlorid wurde in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gelöst. In der quantitativ gesammelten Lösung wurde der Rhenium- und Chlorgehalt bestimmt, woraus sich sowohl die Menge des gebildeten Trichlorids berechnen, wie auch seine Übereinstimmung mit der Formel zeigen ließen. Ebenso wurde der Vorlauf untersucht. Das Ergebnis des Versuches zeigt Tabelle 4.

<sup>1)</sup> W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 244.

Tabelle 4  
Thermische Zersetzung von  $\text{ReCl}_5$

Angew. $\text{ReCl}_5$	Chlor gef.	$\text{ReCl}_3$		Vorlauf		$\text{ReCl}_5$ zersetzt	Molverhältnis $\text{ReCl}_5 : \text{ReCl}_3 : \text{Cl}$		
		Formel	Menge	Formel	Menge				
0,9768 g	0,1202 g	$\text{ReCl}_{2,98}$	0,5498 g	$\text{ReCl}_{4,65}$	0,2890 g	0,6878 g	1	0,99	1,80
1,6356 g	0,1933 g	$\text{ReCl}_{2,98}$	0,9105 g	$\text{ReCl}_{4,87}$	0,4945 g	1,1411 g	1	0,99	1,76

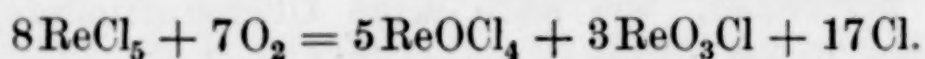
Der bei der Sublimation verbleibende Rückstand entspricht recht gut der Formel  $\text{ReCl}_3$ , während der Vorlauf doch merklich von  $\text{ReCl}_5$  abweicht. Dies ist weiter nicht überraschend, da ihm zweifellos etwas Trichlorid beigemischt ist, was auch durch die kurze Zeit auftretende Rotfärbung beim Auflösen bestätigt wird. Berechnet man aus dem gefundenen Trichlorid, dem zersetzten Pentachlorid und dem abgespalteten Chlor die Molverhältnisse, so kommt man zu den in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Zahlen. Auf 1 Mol zersetztes  $\text{ReCl}_5$  kommt 1 Mol Trichlorid, während der für das Chlor gefundene Wert etwas zu niedrig ist. Dieser Fehler ist bedingt durch die nicht zu vermeidende Einwirkung von Feuchtigkeit<sup>1)</sup> auf das sehr empfindliche Pentachlorid, die zur Abspaltung von Salzsäure führt.

Nicht in Frage kommt die Bildung eines höheren flüchtigen Rheniumchlorids, da sich in der Jodkalilösung kein Rhenium nachweisen ließ. Ebenso wenig kann sich ein höheres Chlorid beim  $\text{ReCl}_5$  abgeschieden haben, da dem die Analysenformel des Vorlaufs mit dem unter 5 liegenden Chlorwert widerspricht. Die thermische Zersetzung des Rheniumpentachlorids erfolgt also nach der Formel:  $\text{ReCl}_5 = \text{ReCl}_3 + \text{Cl}_2$ .

Wird umgekehrt Rheniumtrichlorid im Chlorstrom erhitzt, so tritt quantitative Rückbildung des Pentachlorids ein.

#### B. Einwirkung von Sauerstoff auf $\text{ReCl}_5$

Beim Erhitzen von Rheniumpentachlorid im trockenen Sauerstoff in der beim Trichlorid geschilderten Weise bilden sich ebenfalls die Oxychloride  $\text{ReOCl}_4$  und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  neben freiem Chlor unter lebhafter Reaktion mit Feuererscheinung, und zwar in einem Verhältnis von 5:3 zueinander, so daß nach den in Tabelle 5 zusammengestellten Zahlen die Formulierung der Oxydation erfolgen könnte:



<sup>1)</sup> Aus der Jodkalilösung bei dem schwachen Stickstoffstrom in das gekühlte U-Rohr zurückdiffundierender Wasserdampf und die beim Öffnen des Einschmelzrohres und Einlegen in die Apparatur zutretende Luftfeuchtigkeit sind wohl verantwortlich zu machen.



Tabelle 5  
Oxydation von  $\text{ReCl}_5$  durch Sauerstoff

Fraktion	Menge	Verbrauch n/10 NaOH	% Gehalt an		Molverhältnis Re : Cl	Gehalt an	
			Re	Cl		$\text{ReO}_3\text{Cl}$	$\text{ReOCl}_4$
1	0,3918	52,2	53,96	42,61	1 : 4,15	0	100
2	0,1308	19,2	55,86	43,34	1 : 4,08	0	100
3	0,2630	24,74	64,16	22,46	1 : 1,84	72	28
4	0,0896	5,94	63,32	13,25	1 : 1,10	97	3

Die Angabe einer derartigen Formel hat aber nur einen bedingten Wert, da je nach der Verbrennungstemperatur und dem Sauerstoffdruck wechselnde Mengenverhältnisse an beiden Oxychloriden auftreten. Bei vollständiger Oxydation dürfte  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  fast rein erhalten werden unter Abspaltung von 2 Mol  $\text{Cl}_2$ .

### C. Die Einwirkung von $\text{ReCl}_5$ auf trockenes KCl

Nach H. V. A. BRISCOE und Mitarbeitern<sup>1)</sup> soll bei der Einwirkung von „ $\text{ReCl}_4$ “ auf erhitztes Chlorkalium eine quantitative Bildung von Kaliumrheniumchlorid erfolgen.

Da die Autoren keinesfalls  $\text{ReCl}_4$ , sondern  $\text{ReCl}_5$  in Händen hatten, mußte aus diesen eine Abspaltung von Chlor erfolgen, die ihrer Beobachtung entgangen ist, falls tatsächlich aus  $\text{ReCl}_5$  und KCl die Verbindung  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  entsteht.

Eine gewogene Menge  $\text{ReCl}_5$  wurde in einem einseitig geschlossenen Glasrohr mit der doppelten der zur Bildung von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  erforderlichen Menge an feingepulvertem, trockenem Kaliumchlorid überschichtet und durch Schütteln grob gemischt. Dieses Rohr wurde schnell in ein weiteres Glasrohr eingeschoben, durch das trockener, luftfreier Stickstoff strömte. Nach Anschluß eines mit Jodkalilösung beschickten 10-Kugelrohres wurde das eingeschobene Rohr erhitzt, worauf sofort eine Verfärbung der braunschwarzen Mischung nach gelbgrün und Jodausscheidung in der Kaliumjodidlösung erfolgte. Der Versuch wurde beendet, sobald die Mischung rein gelbgrün geworden und die Temperatur auf schwache Rotglut gestiegen war.

Die Titration der Jodlösung ergab, daß auf 1 Mol angewandtes Rheniumpentachlorid 0,94 Mol Chlor abgespalten wurde.

Der gelbgrüne Salzurückstand wurde in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst und fraktioniert kristallisiert, wobei das schwerlösliche  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  isoliert wurde, das sich sowohl durch seine Kristallform, wie

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. C. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931, 2976.

seine chemische Reaktion identifizieren ließ. Die Analyse von mehrfach umkristallisierten Produkten zweier Versuche ergab einen Gehalt an Re von 38,42 bzw. 38,66% und an Cl von 44,44 bzw. 44,41%, während für reines  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  gefordert werden 39,05% Re und 44,58% Cl. Beide Präparate enthielten noch etwas KCl, denn die Bestimmung mit „Tetron“<sup>1)</sup> ergab nur einen Gehalt an  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  von etwa 99%.

Die Umsetzung zwischen trockenem KCl und  $\text{ReCl}_5$  erfolgt demnach nach der Gleichung:  $\text{ReCl}_5 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{ReCl}_6 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ .

Die Neigung zur Bildung der Salze des vierwertigen Rheniums bei der Einwirkung der trockenen Chloride auf festes Kaliumchlorid ist sehr stark ausgeprägt, denn unter den gleichen Bedingungen ergibt  $\text{ReCl}_3$ <sup>2)</sup> ebenfalls  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  unter Abspaltung von Metall nach der Formel  $4\text{ReCl}_3 + 6\text{KCl} = 3\text{K}_2\text{ReCl}_6 + \text{Re}$ .

#### D. Umsetzungen von $\text{ReCl}_5$ in wäßrigen Lösungen

1. Verhalten zu Lauge. Gewogene Mengen an  $\text{ReCl}_5$  wurden in 25 ccm 10%iger Natronlauge eingetragen, die sich in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen befand. Die Umsetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Ausstoßen weißer Nebel, die sich in dem sofort verschlossenen Kolben nach kurzer Zeit niederschlugen. In der Lösung bildete sich ein tiefschwarzer Niederschlag von Rheniumdioxydhydrat, während ein Teil in Perrhenat überging.

Niederschlag und Lösung wurden durch Zentrifugieren getrennt, der Niederschlag mit etwas verdünnter Natronlauge gewaschen und Menge und Wertigkeit des Rheniums in ihm bestimmt. In der alkalischen Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das vorhandene Perrhenat mit Nitron gefällt und gewogen.

Tabelle 6  
Umsetzung von  $\text{ReCl}_5$  mit Lauge

Temperatur der Lösung	Einwaage		Gefunden		Molverhältnis $\text{Re}^4 : \text{Re}^7$
	$\text{ReCl}_5$	entspr. Re	$\text{Re}^4$	$\text{Re}^7$	
40°	141,6	72,6	41,4	30,3	2:1,46
25°	114,4	58,6	36,5	22,5	2:1,23
10°	199,2	102,1	66,0	36,5	2:1,11
4°	609,2	312,1	206,1	106,0	2:1,03

Bei der Einwirkung von  $\text{ReCl}_5$  auf wäßrige Natronlauge erfolgt ein Zerfall in 4-wertiges und 7-wertiges Rhenium, und zwar im Verhältnis 2:1 nach der Formel:

<sup>1)</sup> W. GEILMANN, L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 260.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 16. Dez. 1932.



$2\text{ReCl}_5 + 16\text{NaOH} = 2\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{NaReO}_4 + 15\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$   
 oder in anderer Form geschrieben:  $3\text{Re}^5 = 2\text{Re}^4 + \text{Re}^7$ .

Die bei der höheren Reaktionstemperatur erhaltenen größeren Werte an  $\text{Re}^7$  sprechen nicht gegen diese Formulierung, da, wie an anderer Stelle gezeigt ist<sup>1)</sup>, sich  $\text{ReO}_2$  in warmer alkalischer Lösung schnell oxydiert, besonders wenn es in kolloider Verteilung vorliegt. Die Pluswerte sind demnach ohne weiteres durch sekundäre Luftoxydation des feinverteilten Dioxyds zu erklären, das in sehr geringer Menge in kolloider Verteilung der Perrhenatlösung beigemischt war, die stets ganz schwach bräunlich gefärbt war.

2. Verhalten zu Wasser. Beim Eintragen von  $\text{ReCl}_5$  in Wasser erfolgt ebenfalls eine äußerst lebhafte Umsetzung, jedoch ist ihr Verlauf viel komplizierter als wie in alkalischer Lösung. Neben ausgeschiedenem Dioxydhydrat und gelöster Perrheniumsäure treten noch Rheniumchlorwasserstoffsäure, Salzsäure und freies Chlor auf. Auf eine eingehende Untersuchung der im reinen Wasser auftretenden Verhältnisse wurde verzichtet, da durch die Abspaltung von Salzsäure die gleichen Verhältnisse wie in schwach salzsaurer Lösung eintreten mußten.

3. Verhalten zu Salzsäure verschiedener Konzentration. Bei der Einwirkung von  $\text{ReCl}_5$  auf Salzsäure entsteht eine grüne Lösung unter Abspaltung von Chlor, dessen Menge mit ansteigender Salzsäurekonzentration wächst. Beim Einengen der Lösung scheiden sich auf Zusatz von Kaliumchlorid Kristalle ab, die durch fraktionierende Kristallisation in  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  und  $\text{KReO}_4$  getrennt werden können. In der Lösung verbleibt ein tiefgrün gefärbtes Kaliumsalz, das relativ leicht löslich ist und eine bedeutend stärkere Neigung zur Hydrolyse zeigt, als  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ . Eine Isolierung gelang bisher nicht. Das Mischungsverhältnis, in dem die 3 Salze auftreten, ist abhängig von der Konzentration der verwandten Salzsäure. Je stärker die Salzsäure ist, um so mehr tritt die Menge an Perrhenat zurück.

Von Interesse schien die Abhängigkeit der Menge des abgespaltenen Chlors von der Konzentration der Salzsäure in der Lösung zu sein. Es wurde das  $\text{ReCl}_5$  in 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure steigender Konzentration gegeben, die 1 cm<sup>3</sup> gesättigte wäßrige Jodkalilösung enthielt und nach der Verdünnung das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Ergebnisse (Tabelle 7) zeigen, daß die ausgeschiedene Jodmenge mit zunehmender Salzsäurekonzentration ansteigt und schließlich 1 Mol Chlor auf 1 Mol  $\text{ReCl}_5$  ausmacht.

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 260.  
 Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 214.

Tabelle 7  
Chlorabspaltung aus  $\text{ReCl}_5$  in  $\text{HCl}$  steigender Konzentration

Gew.- % $\text{HCl}$	$\text{ReCl}_5$ angew. mg	Cl gef. mg	Mol- verhältnis $\text{Cl}:\text{ReCl}_5$	Gew.- % $\text{HCl}$	$\text{ReCl}_5$ angew. mg	Cl gef. mg	Mol- verhältnis $\text{Cl}:\text{ReCl}_5$
2	117,8	1,38	0,12:1	23	97,2	6,68	0,70:1
8	132,4	4,40	0,34:1	24	118,6	9,23	0,80:1
8	43,6	1,40	0,33:1	28	143,2	10,90	0,78:1
16	103,6	4,56	0,45:1	33	110,8	11,08	1,02:1
16	89,8	3,26	0,37:1	35	422,8	41,78	1,01:1
18	152,2	8,37	0,56:1	40	122,0	11,45	0,96:1

Bestimmt und in Abzug gebracht ist selbstverständlich die im Blindversuch aus Jodkali und Salzsäure gleicher Konzentration in der gleichen Zeit freigemachte Jodmenge.

Die beim Einengen und Abkühlen der Lösung ausfallenden Kalisalze werden mit steigender Salzsäurekonzentration ärmer an  $\text{KReO}_4$  und, sobald 1 Mol Cl freigeworden ist, tritt nur noch  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  auf.

Wird  $\text{ReCl}_5$  in starke, jodkalifreie Salzsäure eingetragen und das hierbei freiwerdende Chlor durch Kohlendioxyd in vorgelegte Jodkali-lösung getrieben, so wird bedeutend weniger Chlor und eine schwankende Menge gefunden, z. B. in 36%iger  $\text{HCl}$  nur 0,23 bzw. 0,11 Mol. Auf Zusatz von  $\text{KCl}$  fällt aus derartigen Lösungen ebenfalls ein Gemisch von  $\text{KReO}_4$  und  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  in wechselndem Verhältnis aus, dazu tritt dann noch eine tiefgrün gefärbte Verbindung, die ein relativ leicht, auch in Alkohol lösliches Kaliumsalz bildet, das bei der Weiterverarbeitung unter Abscheidung von  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert wird und beim Einengen in stärker saurer Lösung in  $\text{KReO}_4$  und  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  zerfällt, also wahrscheinlich ein Oxy Salz sein dürfte.

### III. Die thermische Zersetzung von Silber-Rheniumchlorid

Wird trockenes Silber-Rheniumchlorid im Vakuum der Quecksilberstrahlpumpe auf etwa  $300^\circ$  erhitzt, so beginnt die Abspaltung brauner Dämpfe von Rheniumchloriden, die zwischen  $350$  und  $400^\circ$  unter Aufschäumen recht lebhaft wird. Zurückbleibt fast reines Chlorsilber. Da man bereits von einer Chlorverbindung des vierwertigen Rheniums ausgeht, schien die Möglichkeit zur Isolierung des durch direkte Einwirkung von Chlor auf das Metall nicht zu erhaltenden Tetrachlorids gegeben. Die fraktionierte Sublimation des Rohproduktes im Vakuum zeigte jedoch, daß kein einheitliches Produkt erhalten wird, sondern daß ein Gemisch von  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$  vorliegt. Gleichzeitig wird etwas Oxychlorid und freies Chlor gebildet.

Bei der quantitativen Durchführung des Versuches, bei der das freiwerdende Chlor durch Ausfrieren mit flüssiger Luft kondensiert



und das Rohchlorid sorgfältig fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß Oxychloride nur in untergeordneter Menge auftreten; sie sind wohl zurückzuführen auf einen Feuchtigkeitsgehalt der Silberverbindung bzw. eine geringe Oxydation während ihres Trocknens.

Isoliert werden konnte reines Trichlorid (die Analyse ergab  $\text{ReCl}_{3,08}$ ) und Pentachlorid (Analyse  $\text{ReCl}_{5,02}$ ).

Mengenmäßig wurde mehr Trichlorid als Pentachlorid gefunden. Berechnet man jedoch aus dem gefundenen Chlor die zersetzte Pentachloridmenge und addiert diese dem gefundenen  $\text{ReCl}_5$ , wobei gleichzeitig das  $\text{ReCl}_3$  um die dem Chlor äquivalente Menge zu vermindern ist, so zeigt sich, daß etwa die gleichen molekularen Mengen an beiden auftreten; auf 1 Mol  $\text{ReCl}_3$  wurden gefunden 1,03 Mol  $\text{ReCl}_5$ .

Unter Vernachlässigung der Spuren Oxychlorid ergibt sich, daß bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{ReCl}_6$  im Hochvakuum gleiche molekulare Mengen von  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$  auftreten, die Zersetzung demnach nach der Formel  $2\text{Ag}_2\text{ReCl}_6 = 4\text{AgCl} + \text{ReCl}_3 + \text{ReCl}_5$  erfolgt.

$\text{ReCl}_4$  konnte nicht isoliert werden. Sollte es tatsächlich primär entstanden sein, so zerfällt es schon bei der Sublimation im Hochvakuum in  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$ .

#### Zusammenfassung

1. Der Verlauf der Hydrolyse von  $\text{ReCl}_3$  in Wasser läßt sich durch Leitfähigkeitsmessung verfolgen. Sie führt zur vollständigen Spaltung des  $\text{ReCl}_3$  in  $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Salzsäure.

2.  $\text{ReCl}_3$  wird durch Wasserstoff zu Metall reduziert, ohne daß niedrigere Chloride auftreten.

3. Beim Erhitzen von  $\text{ReCl}_3$  mit Sauerstoff bilden sich die Oxychloride  $\text{ReOCl}_4$  und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  unter Abspaltung von Chlor. In saurer wäßriger Lösung ist  $\text{ReCl}_3$  gegen Sauerstoff beständig.

4. Rheniumpentachlorid zerfällt beim Erhitzen im trockenen Stickstoff in  $\text{ReCl}_3$  und Chlor; im Sauerstoff bilden sich die Oxychloride  $\text{ReOCl}_4$  und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  neben Chlor.

5. Rheniumpentachlorid reagiert mit Lauge unter Bildung von  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Perrhenat, mit Säuren treten Gemische von  $\text{HReO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{ReCl}_6$  und freiem Chlor auf.

6. Bei der thermischen Spaltung von  $\text{Ag}_2\text{ReCl}_6$  entstehen gleiche molekulare Mengen von  $\text{ReCl}_5$  und  $\text{ReCl}_3$ ;  $\text{ReCl}_4$  konnte nicht isoliert werden.

Herrn Prof. BILTZ danken wir für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und sein unserer Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.

**Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 10.****Über die Bestimmung des Rheniums als Dioxyd**Von W. GEILMANN und LOREN C. HURD<sup>1)</sup>

Das Dioxyd ist mehrfach für die gravimetrische Rheniumbestimmung herangezogen.<sup>2)</sup> Durch die Titration des abgeschiedenen Dioxyds nach dem von uns angegebenen Verfahren<sup>3)</sup>, schien eine schnelle und einfache Bestimmungsmethode gegeben zu sein, wenn die leichte Oxydierbarkeit des Dioxyds durch Luftsauerstoff nicht einen zu großen Fehler bedingte.

**I. Oxydation von  $\text{ReO}_2$  durch Luft und Sauerstoff**

Schwach saure Lösungen von 0,25 g  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  in 25 cm<sup>3</sup> wurden in der Wärme durch Zusatz von NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion gefällt. Das abgeschiedene hydratische Dioxyd wurde durch Zentrifugieren gesammelt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion im Waschwasser gewaschen und endlich in 25 cm<sup>3</sup> Wasser bzw. der gleichen Menge n/20-Natronlauge aufgeschlämmt.

Nachdem 5 Minuten Luft bzw. Sauerstoff im schwachen Strom eingeleitet war, wurde der Bodenkörper durch Zentrifugieren von der klaren Lösung getrennt und in letzterer das gebildete Perrhenat mit Nitron ausgefällt.

Der Niederschlag wurde mehrfach in gleicher Weise behandelt und endlich sein Oxydationswert und Rheniumgehalt ermittelt, wodurch die Berechnung des Verhältnisses  $\text{Re}:\text{O}$  möglich war. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis dieser Versuchsreihen.

<sup>1)</sup> LOREN C. HURD, National Research Council Fellow in Chemistry 1932/33.

<sup>2)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. angew. Chemie **44** (1931), 215; H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON and E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London **1931**, 665—669.

<sup>3)</sup> W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 350.



Tabelle 1

Oxydation von  $\text{ReO}_2$  durch Sauerstoff in wäßriger Aufschlammung

	Gelöstes Re in mg nach Einwirkung von			
	reinem Sauerstoff		Luft	
	in $\text{H}_2\text{O}$	in n/20-NaOH	in $\text{H}_2\text{O}$	in n/20-NaOH
1.	4,1	11,8	3,5	5,2
2.	7,1	3,8	2,5	6,3
3.	4,9	1,7	1,1	3,3
4.	1,6	1,9	1,2	3,4
Im ganzen . . . . .	17,7	19,2	8,3	18,2
Formel d. Bodenkörpers	$\text{ReO}_{2,22}$	$\text{ReO}_{2,26}$	$\text{ReO}_{2,13}$	$\text{ReO}_{2,28}$

Durch je 5 Minuten lange Einwirkung von Sauerstoff auf Rheniumdioxyd werden sowohl in rein wäßriger, als auch schwach alkalischer Aufschwemmung merkliche Rheniummengen als lösliches Perrhenat dem Niederschlag entzogen. Die Verluste werden besonders groß bei Verwendung von reinem Sauerstoff und in alkalischen Lösungen. Hier treten gleichzeitig Verluste durch Bildung kolloider, bräunlich gefärbter Lösungen ein.

Die zurückbleibenden Bodenkörper haben ihre Farbe von Schwarz nach Rotbraun geändert und sind infolge Beimischung eines höheren Oxyds, wahrscheinlich  $\text{ReO}_3$ , sauerstoffreicher geworden.

## 2. Verluste von $\text{ReO}_2$ beim Auswaschen

Diese leichte Oxydierbarkeit des Rheniumdioxyds ließ erwarten, daß auch bereits beim Auswaschen des Niederschlages analytisch unzulässige Rheniummengen in Lösung gehen würden, die um so mehr in Erscheinung treten mußten, da ein sehr energisches Auswaschen erforderlich ist, um wenigstens die Hauptmenge der adsorbierten Salze zu entfernen.

Das aus einer Lösung von 0,3 g  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  gefällte Dioxyd wurde in einem Filtertiegel gesammelt und dreimal durch langsames Durchsaugen von je 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit gewaschen. Die jedesmal als Perrhenat gelöste Rheniummenge und die Zusammensetzung des zurückbleibenden Niederschlages gibt die folgende Tabelle 2 (S. 262) wieder.

Mit steigendem Sauerstoffgehalt der Waschflüssigkeit nimmt die Menge des gelösten Rheniums zu; sie ist jedoch auch in ausgekochtem, mit Stickstoff gesättigtem Wasser infolge unvermeidlichen Luftzutrittes nicht zu vernachlässigen. Besonders erheblich wirkt sauerstoffhaltige alkalische Waschflüssigkeit ein, wo außer der Oxydations-

Tabelle 2  
Gelöste Rheniummenge beim Auswaschen vom Dioxyd

Waschung	Waschflüssigkeit				
	mit Luft ges. H <sub>2</sub> O mg	mit O <sub>2</sub> ges. H <sub>2</sub> O mg	mit Stick- stoff ges. H <sub>2</sub> O mg	mit Luft ges. n/100-NaOH mg	mit Sauer- stoff ges. n/100-NaOH mg
1.	1,1	1,5	1,0	2,7	11,7
2.	0,3	1,3	0,6	1,5	5,5
3.	0,2	1,5	0,3	1,4	2,5
Gesamt . .	1,6	4,3	1,9	5,6	19,7
Formel des Rückstandes	ReO <sub>2,33</sub>	ReO <sub>2,16</sub>	ReO <sub>2,11</sub>	ReO <sub>2,33</sub>	ReO <sub>2,28</sub>

wirkung noch Verluste durch Bildung kolloider Lösungen in Erscheinung treten.

Die nach Braun verfärbten Niederschläge enthalten stets mehr Sauerstoff als der Formel ReO<sub>2</sub> entspricht, so daß eine titrimetrische Bestimmung auf Grund ihres Oxydationswertes ausgeschlossen ist.

Noch erheblich größer werden die Verluste, wenn mit sauerstoffhaltigem heißen Wasser gewaschen wird oder der feuchte Niederschlag Gelegenheit hat, ausgiebig mit Luft in Berührung zu kommen, etwa beim Trockensaugen vor Aufgabe neuer Waschflüssigkeit.

So lösten 100 cm<sup>3</sup> etwa 60° heißes, lufthaltiges Wasser 5,6 mg Rhenium unter den, den vorigen Versuchen gleichen Bedingungen heraus.

Wurde jedoch 5 Minuten lang Luft durch den Niederschlag gesaugt und erneut mit 100 cm<sup>3</sup> des gleichen Wassers gewaschen, so wurden noch 7,7 mg Rhenium entfernt.

### 3. Die Unvollständigkeit der Fällung

Die leichte Oxydation des Dioxyds zu löslichem Perrhenat ließ vermuten, daß eine quantitative Abscheidung überhaupt nicht stattfinden würde, da die in der Lösung vorhandene und stets zutretende Luft bereits wieder Bildung von Perrhenat verursacht. Die Bedingungen für diese Oxydation sind recht günstig, da eine Ausfällung des Dioxyds stets in der Wärme erfolgen wird, um zu filtrierbaren und nicht kolloiden Niederschlägen zu gelangen.

Eine Abscheidung des Dioxyds erfolgt beim Erwärmen bzw. Aufkochen wäßriger Lösungen von Salzen des 4-wertigen Rheniums infolge von Hydrolyse, die selbstverständlich nur dann vollständig verläuft, wenn nicht zuviel freie Säure auftritt.



Durch vorsichtigen Zusatz von Lauge bis zum Umschlag von Methylrot läßt sie sich in allen Fällen quantitativ beenden.

Ebenso erfolgt eine vollständige Abscheidung, wenn die heiße Lösung schwach alkalisch gemacht wird.

Auch durch Erwärmen einer neutralen bzw. schwach sauren Lösung mit Natriumacetat als Puffer, läßt sich eine vollständige Abscheidung des Dioxyds erreichen.

Wurde eingewogenes reinstes Kaliumrheniumchlorid ( $K_2ReCl_6$ ) nach diesen 4 Verfahren hydrolysiert und die ausgeschiedene Rheniummenge ermittelt, indem das von der Lösung getrennte Dioxyd durch Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd zum Perrhenat oxydiert und dieses durch Nitronfällung bestimmt wurde, so ergaben sich die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte. Um möglichst schnell arbeiten zu können, führte man die Versuche in Zentrifugengläsern aus. Das  $ReO_2$  wurde durch Zentrifugieren gesammelt und nach Abheben der Fällungsflüssigkeit sofort gelöst. Auf ein Auswaschen des Niederschlages ist verzichtet, um den hierdurch bedingten Fehler auszuschalten.

Tabelle 3

Unvollständigkeit der Fällung als Rheniumdioxyd

	Einfache Hydrolyse durch Erwärmen der wäßrigen Lösung			Hydrolyse in der Wärme, Zusatz von NaOH b. z. Umschlag von Methylrot			Hydrolyse in alk. Lösung Ph 12—13			Hydrolyse durch Erwärmen mit Natriumazetat		
	ang.	gef.	Fehler	ang.	gef.	Fehler	ang.	gef.	Fehler	ang.	gef.	Fehler
1.	8,2	7,6	−0,6	14,3	13,8	−0,5	17,1	14,3	−2,8	12,2	11,4	−0,8
2.	13,3	13,3	±0,0	22,8	21,2	−1,6	33,8	30,4	−3,4	31,0	30,2	−0,8
3.	40,4	38,1	−2,3	51,2	48,1	−3,1	37,3	34,5	−2,8	39,8	38,5	−1,3
4.	52,2	51,3	−0,9	80,4	74,9	−5,5	47,5	44,5	−3,0	47,0	43,7	−3,3

Angegeben sind stets die angewandten und gefundenen Milligramm an Rhenium, nicht die eingewogenen Mengen an  $K_2ReCl_6$ .

Es ergibt sich in allen Fällen ein merklicher und schwankender Minusfehler. Daß diese Verluste durch eine Oxydation zum löslichen Perrhenat bzw. zu Perrheniumsäure bedingt sind, läßt sich einfach durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf die richtige Azidität eingestellten Filtrate von  $ReO_2$  zeigen. In allen Fällen erscheinen Schwarzfärbungen der Lösungen bzw. Ausfällungen von  $Re_2S_7$ , herrührend von anwesendem Perrhenat, denn in Lösung vorhandenes  $K_2ReCl_6$  wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Die beobachteten Verluste sind demnach wohl kaum auf unvollständige Fällung zurückzuführen, sondern allein auf eine während der Fällung erfolgte Oxydation.

#### 4. Die Oxydation von $\text{ReO}_2$ beim Trocknen

Es ist vorgeschlagen worden, Rheniumdioxyd als Wägungsform<sup>1)</sup> zu verwenden, und zwar entweder wasserfrei oder als Dihydrat. Letzteres sollte sich beim Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei Zimmertemperatur bilden. Abgesehen von der Tatsache, daß eine genau definierte Verbindung  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nicht besteht und eine Gewinnung der völlig wasserfreien Verbindung nicht ganz leicht ist, verbietet sich diese Wägungsform schon aus dem Grunde, weil nach dem Auswaschen des gefällten Dioxyds bereits sauerstoffreichere Oxydgemische vorliegen. Infolge der leichten Oxydierbarkeit und der erforderlichen langen Trockenzeiten nehmen die Niederschläge in den meisten Fällen noch merklich Sauerstoff auf und ihre formelmäßige Zusammensetzung weicht weit von  $\text{ReO}_2$  ab, wie die Zusammenstellung in der Tabelle 4 zeigt.

Das  $\text{ReO}_2$  wurde aus Lösungen von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  gefällt, ausgewaschen und geteilt. In einem Teile wurde sofort das Verhältnis  $\text{Re}:\text{O}$  bestimmt, in dem zugehörigen nochmals, nachdem er dem angegebenen Trockenverfahren unterworfen war.

Tabelle 4  
Oxydation von  $\text{ReO}_2$  beim Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$

Trockenverfahren	Formel $\text{Re}:\text{O}$		Trockenverfahren	Formel $\text{R}:\text{O}$	
	frisch	trocken		frisch	trocken
In Luft 760 mm 72 Stunden . . .	1 : 2,15	1 : 2,60	Luft von 18 mm 1 Stunde bei 105°	1 : 2,05	1 : 2,61
In Luft von 18 mm 2 Stunden . . .	1 : 2,15	1 : 2,36	In Stickstoff von 18 mm; 48 Std.	1 : 2,11	1 : 2,19
In Luft von 18 mm 12 Stunden bei 60—70°. . . . .	1 : 2,05	1 : 2,57	10 Std. im Hoch- vakuum, etwa 0,1 mm . . . . .	1 : 2,08	1 : 2,09

Nur im Hochvakuum und in Stickstoff unterbleibt eine Weiteroxydation des Dioxyds, in allen anderen Fällen ist sie so erheblich, daß eine Annahme der Formel  $\text{ReO}_2$  für das Trockenprodukt völlig fehlerhaft ist; abgesehen davon, daß auch nicht die Sicherheit vorhanden ist, daß Produkte mit definiertem Wassergehalt zur Aus-

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931, 665—669.



waage kommen. Beim Nachtrocknen bei höherer Temperatur, um zum wasserfreien  $\text{ReO}_2$  zu gelangen, erschienen stets farbige, rheniumhaltige Beschläge an den kalten Stellen der Trockenapparatur.

### 5. Die adsorptiven Eigenschaften der Rheniumdioxyde

Bei präparativen Arbeiten mit gefällttem Rheniumdioxyd zeigte sich die Unmöglichkeit, trotz langdauerndem Auswaschen, bei dem merklich  $\text{ReO}_2$  oxydiert und gelöst wurde, zu reinen Präparaten zu kommen. Es blieben stets Alkalien, aber auch gelegentlich Säuren fest gebunden zurück, ganz in Analogie zum gefälltten Mangandioxydhydrat. Nur scheinen die adsorptiven Eigenschaften der  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und die Neigung zur Bildung von Salzen noch ausgeprägter zu sein.

Da die analytische Ausfällung stets in relativ salzhaltigen Lösungen erfolgen wird, mußten die Niederschläge stark mit nicht auswaschbaren Salzen, in erster Linie Alkalien, verunreinigt sein.

Ein Bild von der Größenordnung der selbstverständlich von der Salzkonzentration der Lösung und Menge des abgeschiedenen  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  abhängigen Fremdsalze gibt die Tabelle 5, wo die bei ungefähr 0,1 g Dioxyd, das aus Alkalichloridlösungen verschiedener Konzentration gefällt war, gefundenen Mengen an Alkalioxyd aufgeführt sind.

Tabelle 5

Verunreinigung von gefällttem  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Alkalisalze

Gehalt der Lösung an NaCl bzw. KCl in %	mg $\text{Na}_2\text{O}$ bei 0,1 g $\text{ReO}_2$		mg $\text{K}_2\text{O}$ bei 0,1 g $\text{ReO}_2$	
2	7,0	12,0	16,9	12,0
5	30,9	14,5	26,7	15,6
10	39,8	17,7	26,3	26,4

Die vom ausgefällten Dioxyd aufgenommene Alkalimenge ist prozentual recht erheblich. Durch weitgetriebenes Auswaschen kann sie merklich verringert, aber nie ganz beseitigt werden. Ob die Bindung des Alkalis in Form von Rhenit oder rein adsorptiv erfolgt, bleibe dahingestellt; wahrscheinlich dürfte beides der Fall sein.

Außer Alkali enthalten die Dioxydniederschläge stets mehr oder weniger Chlor. In etwa 0,1 g ausgefälltem Dioxyd verblieben je nach Chloridgehalt der Lösung 4,0—23,4 mg Chlor zurück, die sich ebenfalls nur durch sehr langes Auswaschen weitgehend verringern, aber nie quantitativ beseitigen ließen.

Nach dem vorliegenden Zahlenmaterial ist das Dioxyd sowohl als Abscheidungs-, wie auch Bestimmungsform für Rhenium un-

brauchbar. Eine quantitative Abscheidung und ein Auswaschen des Niederschlages ist infolge der leichten Oxydierbarkeit und den dadurch bedingten Verlusten unmöglich, wenigstens beim üblichen analytischen Arbeiten.

Die recht stark ausgeprägten adsorptiven Eigenschaften verbieten ebenfalls die analytische Verwendung des Dioxyds, denn der Lösung werden so erhebliche Mengen an Stoffen entzogen, daß eine analytische Weiterverarbeitung des Filtrates von einem  $\text{ReO}_2$ -Niederschlag zwecklos ist, um so mehr, da durch das Auswaschen wieder Rhenium in merklicher Menge in das Filtrat gelangt.

Ebenso verbietet sich eine maßanalytische Bestimmung des Rheniumdioxyds durch Titration mit Permanganat, da nach dem Auswaschen bereits ein teilweise oxydiertes Produkt vorliegt, das einen zu geringen Oxydationswert ergeben wird.

Aber auch eine alkalimetrische Bestimmung der nach vollständiger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Perrheniumsäure muß infolge des Alkaligehaltes des Dioxydniederschlages versagen.

Erweist sich eine genauere Bestimmung in Salzen des vierwertigen Rheniums als Dioxyd unmöglich, so gilt dies in noch größerem Maße von den Fällen, wo erst eine Reduktion zum vierwertigen Rhenium erfolgen muß, wie z. B. bei den Perrhenaten, wo noch der durch unvollständige Reduktion bedingte Fehler hinzutritt.

Demzufolge führen auch die in der Literatur vorgeschlagenen Arbeitsvorschriften zu völlig unzureichenden Ergebnissen.

Das Verfahren von H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON und E. M. STODDART<sup>1)</sup>

Die schwach saure Perrhenatlösung soll durch Zink reduziert und gleichzeitig neutralisiert werden, so daß  $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  quantitativ ausfällt. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum soll  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und nach anschließendem Trocknen bei  $250^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  soll  $\text{ReO}_2$  ausgewogen werden. Es ist zu bezweifeln, daß bei diesen Trockenbedingungen die genannten Verbindungen überhaupt zur Auswaage kommen. Eine Nachprüfung der Methode, bei peinlicher Innehaltung der gegebenen Arbeitsvorschriften, zeigten die vollkommene Unbrauchbarkeit des Verfahrens; denn abhängig von der Azidität des Filtrates bleibt mehr oder weniger Rhenium als

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON and E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. London 1931, 665—669.



Perrhenat gelöst, dafür ist aber stets Zink bzw. basisches Zinksalz dem Niederschlage beigemischt, so daß bei günstigem Fehlerausgleich scheinbar durchaus richtige Werte auftreten können. Die Fehlerhaftigkeit des Verfahrens geht zur Genüge aus der Tabelle 6 hervor.

Tabelle 6  
Rheniumbestimmungen durch Reduktion mit Zink

Re angew. in mg	Rhenium gefunden ber. aus dem angeblichen		Azidität des Filtrates	Zink im Nieder- schlage in mg	Re im Filtrat
	ReO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O in mg	ReO <sub>2</sub> in mg			
109,7	103,3	104,2	0,0009 n	6,4	16,9
107,6	76,6	67,7	0,003 n	3,6	34,4
105,2	88,6	81,8	0,016 „	1,4	21,1
105,9	101,8	67,4	0,03 n	2,8	4,5
106,6	101,8	90,4	0,04 „	2,4	3,8
108,7	78,2	56,8	0,07 „	0,6	30,7
107,3	65,2	54,1	0,16 „	0,7	40,5

Die Unterschiede der aus dem „ReO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O“ und dem „ReO<sub>2</sub>“ berechneten Rheniumwerte zeigen, daß hier keine brauchbare Wägungsform vorliegt, was ja auch zu erwarten ist, um so mehr, da der Niederschlag stets Zink führt.

Wird der Niederschlag von ReO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O nicht getrocknet und gewogen, sondern seine Menge maßanalytisch<sup>1)</sup> mit Permanganat bestimmt, so erhält man scheinbar bedeutend bessere Ergebnisse, obwohl stets mehr oder weniger Rhenium im Filtrate verblieben ist. Neben genau stimmenden Werten betragen die Abweichungen vom Sollwert selten mehr als 0,5—1 mg. Aber auch diese Werte entstehen nur durch Fehlerkompensation, da der Niederschlag stets etwas metallisches Zink und auch niedere Oxyde bzw. metallisches Rhenium enthält, die viel stärker auf Ferrisulfat einwirken als ReO<sub>2</sub> und somit einen höheren Gehalt an diesem vortäuschen.

Diese Methode ist demnach als gänzlich unbrauchbar abzulehnen.

#### Das Verfahren von I. und W. NODDACK<sup>2)</sup>

Durch Erhitzen des Perrhenates mit Jodkali in stark salzsaurer Lösung wird eine Reduktion des siebenwertigen Rheniums zum vierwertigen erreicht, und letzteres, nach Entfernung des freien Jods durch Zusatz von Natriumsulfit, durch Verdünnung und Zusatz von Ätznatron als ReO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O gefällt. Nach gründlichem Auswaschen

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 350.

<sup>2)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. angew. Chemie **44** (1931), 215.

wird dieses mit Wasserstoff reduziert und als Metall zur Auswaage gebracht. Bequemer ist es, das Dioxyd in Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd wieder zum Perrhenat zu lösen und Nitronperrhenat auszuwiegen. Nach unseren Erfahrungen erhält man stets merklich zu niedrige Resultate. Außer den durch die leichte Oxydierbarkeit des Dioxyds beim Fällern und Auswaschen bedingten Rheniumverlusten treten noch weitere hinzu, die durch die Schwierigkeit der quantitativen Reduktion zur vierwertigen Rheniumverbindung ( $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ ) bedingt sind.

Diese Reduktion verläuft nur in sehr stark salzsaurer Lösung bei längerem Erhitzen, besser beim weitgehenden Eindampfen, aber anscheinend nie quantitativ, so daß merkliche Rheniummengen der Fällung entgehen können. Obwohl  $\text{H}_2\text{ReCl}_6$  selbst mit Salzsäure nicht flüchtig ist, sind bei dem erforderlichen langen Erhitzen mit starker Salzsäure Verluste durch Einwirkung auf noch nicht reduzierte Perrheniumsäure nicht von der Hand zu weisen.

In unseren zahlreichen Versuchen mit Kaliumperrhenatmengen zwischen 50 und 150 mg fanden wir stets um 10—20 mg zu niedere Rheniumwerte wieder.

Bei einer Reduktion des Dioxyds zum Metall und Auswaage des letzteren können, bei Nichtberücksichtigung der adsorptiv mitgerissenen erheblichen Alkalimengen, durch Fehlerkompensation anscheinend richtige Werte erhalten werden.

#### Zusammenfassung

Rheniumdioxyd ist als Abscheidungsform des vierwertigen Rheniums ungeeignet, da infolge der leichten Oxydierbarkeit Verluste an Rhenium beim Fällern und vor allem beim Auswaschen unvermeidlich sind.

Auch als Bestimmungsform ist es unbrauchbar, da die ausgefällten Produkte schnell Sauerstoff aufnehmen und nicht mehr der Formel  $\text{ReO}_2$ , sondern sauerstoffreicheren entsprechen.

Das stark ausgeprägte Adsorptionsvermögen verbietet ebenfalls die quantitative Verwendung.

Die in der Literatur angegebenen, auf der Abscheidung von  $\text{ReO}_2$  beruhenden Bestimmungsverfahren sind unbrauchbar und geben nur bei passender Fehlerkompensation einigermaßen richtige Werte.

Herrn Prof. BILTZ danken wir für das der Arbeit erwiesene Interesse und die Überlassung der Mittel des Instituts.

**Hannover**, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1933.



## Zur Alterung junger Aluminiumhydroxydgele

Von R. FRICKE und K. MEYRING

Mit 2 Figuren im Text

Das Interesse an den Veränderungen frisch gefällter Gele ist in der letzten Zeit durch eine Reihe interessanter Publikationen<sup>1)</sup> so gesteigert worden, daß wir es für angebracht halten, im folgenden kurz über eine Reihe diesbezüglicher Untersuchungen zu berichten, welche von uns schon vor Jahren ausgeführt, aber bisher mit Ausnahme eines kleinen Auszuges<sup>2)</sup> noch nicht publiziert wurden.

Es handelt sich hierbei um Versuche, bei denen die  $p_H$  von Aluminatlösungen gemessen wurde, unter denen sich ganz frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd als Bodenkörper befand. Die Wasserstoffionenkonzentration verringerte sich mit der Zeit in dem Maße, wie der Bodenkörper schwerlöslicher wurde, weil die damit verbundene fortschreitende Ausfällung von Aluminiumhydroxyd eine Zunahme der Hydrolyse des Aluminats und damit ein Freiwerden von Lauge nach sich zieht. Um das Löslichkeitsprodukt zu verschiedenen Zeiten berechnen zu können, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe der Lösung entnommen, vom mitgerissenen Bodenkörper abzentrifugiert und analysiert. Von dem Bodenkörper wurden nach mehrmaligem Zentrifugieren mit kaltem Wasser DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen hergestellt.

Die  $p_H$ -Messungen wurden mit der Wasserstoffelektrode ausgeführt. Die Elektrode war dünn platinisiert und wurde bei unsicherer Potentialeinstellung („Vergiftung“), sowie auch zur Nachprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen häufiger gewechselt. Der Wasser-

<sup>1)</sup> Von Arbeiten über junge Aluminiumhydroxyde nennen wir besonders: V. KOHLSCHÜTTER und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* **14** (1931), 3, 305 und 330; G. JANDER u. A. WINKEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **200** (1931), 257; W. D. TREADWELL, *Helv. Chim. Acta* **13** (1930), 500 und **14** (1931), 473; W. D. TREADWELL u. M. ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta* **15** (1932), 980; W. BILTZ, K. MEISEL u. G. A. LEHRER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 292; G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **171** (1928), 323; H. B. WEISER u. W. V. MILLIGAN, *Journ. of physical Chem.* **36** (1932), 3010; L. HAVESTADT u. R. FRICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **188** (1930), 378; R. FRICKE, *Koll.-Ztschr.* **49** (1929), 229, sowie die Arbeiten von R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und Mitarbeitern in den *Ber.* (seit 1923).

<sup>2)</sup> R. FRICKE, *Koll.-Ztschr.* **49** (1929), 239ff.

stoff besorgte die Rührung der Lösung und wurde auch dazu benutzt, die Analysenproben aus dem Gefäßchen herauszudrücken, weil man so ein Eindringen von Luft während der Entnahme vermeiden konnte. Da die betreffende Apparatur sowie die Versuchs- und Analysenmethodik bereits früher geschildert sind<sup>1)</sup>, brauchen wir hier auf weitere Einzelheiten nicht einzugehen.

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde im Elektrodengefäßchen eine  $\text{AlCl}_3$ -Lösung, deren Gehalt an Al und Cl bekannt war, zuerst mit  $\text{H}_2$  gesättigt, d. h. die Luft ganz aus dem Gefäß ausgetrieben und anschließend aus einer durch den oberen Abschluß des Gefäßchens gasdicht durchgeführten Bürettenspitze soviel eingestellte Natronlauge zugegeben, daß der ausfallende Niederschlag sich nicht ganz wieder auflöste (etwas weniger als  $4\text{NaOH}$  pro  $\text{AlCl}_3$ ).

Bei einem der Versuche (Kurve II, Fig. 1) wurde das Aluminiumhydroxyd vorher besonders erzeugt durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine eiskühlte verdünnte Aluminatlösung. Der Niederschlag wurde zweimal mit kaltem Wasser zentrifugiert und dann im Elektrodengefäßchen mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Natronlauge versetzt. Bei diesem Versuch ist mit der Gegenwart von Carbonat zu rechnen.<sup>2)</sup>

In den zu verschiedenen Zeiten entnommenen Analysenproben wurde Al gewichtsanalytisch nach Ausfällen mit  $\text{CO}_2$  als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt.<sup>3)</sup> Bei mehreren Versuchsreihen wurde auch noch das nach der Ausfällung des Aluminiums als Bicarbonat vorliegende Na mit 1/10 n-Salpetersäure und Methylorange als Indikator titriert, sowie Cl nach VOLHARD.

Die Temperatur für die  $p_{\text{H}}$ -Messungen war stets  $18^\circ \pm 0,2^\circ$ . Die Resultate finden sich in Fig. 1 und 2. Auf diesen sind in Richtung der Abszisse die Zeiten seit der ersten Potentialablesung in Stunden angegeben, in Richtung der Ordinate die Eigenpotentiale  $\pi_{\text{H}}$  der Wasserstoffelektrode (gegen die Normalwasserstoffelektrode).

Die Daten zu den einzelnen Versuchsreihen waren folgende (Analyseresultate zu Kurven III—VI in Grammatomen pro  $1000\text{ cm}^3$ , zu Kurve II, wie

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 240ff. und (Apparatur und Meßmethodik) R. FRICKE u. K. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 332.

<sup>2)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE [Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 379] fanden in einem solchen Präparat soviel  $\text{CO}_2$ , wie einer Beimengung von 21,7%  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$  entsprechen würde.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu R. FRICKE u. K. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 127. Zur Glühmethodik vgl. R. FRICKE u. P. JUCAITIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 132, sowie W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 373.



früher<sup>1)</sup> zu I, in Grammatomen pro 1000 g Lösung. Angegeben ist hier überall nur das mit Säure titrierbare Na. Das früher (l. c.) mit angegebene, an Cl gebundene Alkali, bzw. Cl selbst, nahm während der Versuche durch Eindiffusion aus dem Stromschlüssel etwas zu):

Die Daten zu Kurve I sind bereits früher ausführlich publiziert.<sup>1)</sup>

Zu Kurve II wurde das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  außerhalb des Elektrodengefäßchens mit  $\text{CO}_2$  aus Aluminatlösung gefällt (vgl. oben).

1. Probeentnahme nach 1,5 Stunden: Al 0,1166; Na 0,1456; Cl 0,0059;  $\pi_H$  0,6629.

2. Entnahme nach 23,25 Stunden: Al 0,0887; Na 0,1413; Cl 0,0134;  $\pi_H$  0,7214.

Zu Kurve III: Verwandt  $22,5 \text{ cm}^3$  0,0938 mol- $\text{AlCl}_3$ -Lösung und  $39 \text{ cm}^3$  0,2 n-NaOH. Erste Potentialablesung 10 Minuten<sup>2)</sup> nach der NaOH-Zugabe;  $\pi_H = 0,622$ .

1. Entnahme nach 1,75 Stunden: Al 0,02414; Na 0,0255; Cl 0,1164;  $\pi_H$  0,6287.

2. Entnahme nach 22 Stunden: Al 0,01663; Na 0,0252; Cl 0,1238;  $\pi_H$  0,6895.

Zu Kurve IV: Verwandt  $22 \text{ cm}^3$   $\text{AlCl}_3$ -Lösung (Al 0,4690; Cl 1,400) und  $39,08 \text{ cm}^3$  1,028 n-NaOH.

1. Entnahme 3 Minuten nach der NaOH-Zugabe: Al 0,1506; Cl 0,4908. Erste Potentialablesung 10 Minuten später ergab  $\pi_H = 0,6588$ .

2. Entnahme nach 1,5 Stunden: Al 0,1459; Cl 0,4923;  $\pi_H$  0,670.

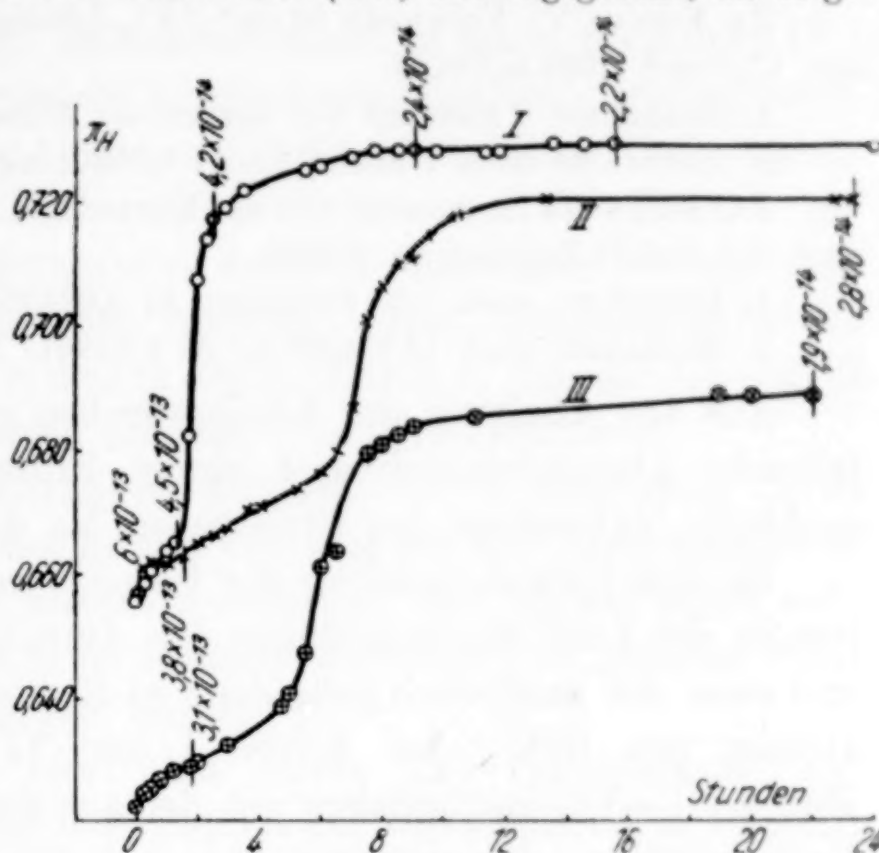


Fig. 1

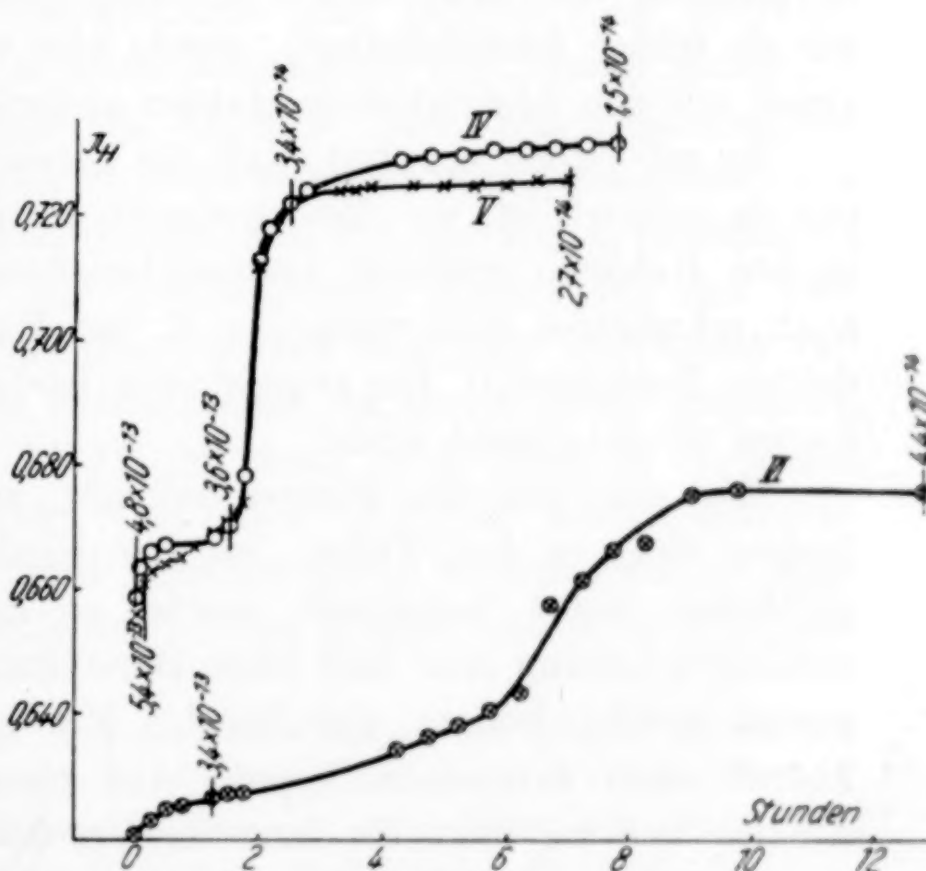


Fig. 2

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 240ff.

<sup>2)</sup> Bei I und II je 5 Minuten.

3. Entnahme nach 2,5 Stunden: Al 0,1091; Cl 0,4945;  $\pi_H$  0,722.

4. Entnahme nach 7,75 Stunden: Al 0,0722; Cl 0,500;  $\pi_H$  0,732.

Zu Kurve V: Verwandt 10 cm<sup>3</sup> AlCl<sub>3</sub>-Lösung (Konzentration wie bei IV) und 17,7 cm<sup>3</sup> 1,028 n-NaOH.

1. Entnahme 6 Minuten vor der ersten Ablesung ( $\pi_H$  0,6557): Al 0,1511.

2. Entnahme nach 7 Stunden: Al 0,1030;  $\pi_H$  0,726.

Zu Kurve VI: Ansatz wie zu Kurve III. Erste Ablesung 20 Minuten nach der NaOH-Zugabe:  $\pi_H$  0,6206.

1. Entnahme nach 1,25 Stunden: Al 0,02455; Na 0,02562;  $\pi_H$  0,626.

2. Entnahme nach 13 Stunden: Al 0,01867; Na 0,02508;  $\pi_H$  0,6765.

Aus den Analysen der Lösungsproben ging hervor, daß das ausfallende Aluminiumhydroxyd einige Prozente adsorbiertes Alkali enthielt. (Abnahme des titrierbaren Na durch die Fällungen.)

Zu den Entnahmezeiten der Lösungsproben sind an die Kurven jeweils die Löslichkeitsprodukte der Aluminiumsäure angeschrieben, und zwar die analytisch gefundene Al-Konzentration [Al], in Gramm-Atomen pro 1000 g bei Kurve I und II und pro 1000 cm<sup>3</sup> bei Kurve III—VI, multipliziert mit der aus dem Potential berechneten Konzentration oder richtiger Aktivität der H-Ionen (H<sup>+</sup>). Auf eine Berechnung der Aktivität der Al(OH)<sub>2</sub>O'-Ionen nach BJERRUM, wie wir sie früher durchführten<sup>1)</sup>, wurde hier verzichtet, um den Vergleich mit den Löslichkeitsprodukten anderer Autoren zu erleichtern.

Es sei jedoch erwähnt, daß die genaue Durchrechnung (welche nur da möglich ist, wo alle Ionenarten bestimmt wurden) ergab, daß in den Gebieten größeren Laugenüberschusses (spätere Entnahmen) auch sekundäres Salz vorlag, z. B. bei Kurve I rund 15% bei der dritten Entnahme.<sup>2)</sup> Die angegebenen Löslichkeitsprodukte sind aus diesem Grunde nicht exakt.

Wie man aus den Figuren erkennt, verläuft die Alterung der jungen Gele in den Fällen, wo der Niederschlag im Elektrodengefäßchen selbst hergestellt wurde, so daß die  $p_H$  der darüber stehenden Lösung sehr bald nach Herstellung des Niederschlages gemessen werden konnte, also bei den Kurven I, III, IV, V und VI, überall nach demselben Typus: Auf einen anfänglich schnelleren Anstieg von  $\pi_H$  folgt ein langsamerer, der nach einiger Zeit über

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 241.

<sup>2)</sup> D. h. es waren hier auf ein gelöstes Al statt eines OH' ungefähr 1,15 OH' von der in der Lösung vorhandenen Lauge nicht mehr nachweisbar. (OH' wurde dazu von der direkt gemessenen Aktivität nach BJERRUM auf Konzentration umgerechnet).

Bei der vierten und fünften Entnahme zu Kurve I wurden ähnliche Zahlen gefunden, nämlich 1,14 und 1,13.



einen Wendepunkt wieder zu einem sehr starken Anstieg umbiegt, der weiterhin allmählich abklingt. Die Alterung erfolgt also ausgesprochen in zwei Stufen. (Besonders schön zu sehen bei Kurve IV.)

Dem Anstieg von  $\pi_H$  geht die Verminderung der Löslichkeit parallel, d. h. im Gebiet des stärksten Anstieges fällt die größte Menge Niederschlag.

Aus den zu den Probeentnahmezeiten an die Kurven geschriebenen Löslichkeitsprodukten erkennt man die enorme Abnahme der Löslichkeit bei der Alterung. Das Löslichkeitsprodukt sinkt von  $6 \cdot 10^{-13}$ <sup>1)</sup> im höchsten Falle (Kurve I) bis auf  $1,5 \cdot 10^{-14}$  (Schluß von Kurve IV), also um fast  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen.

Das Wesen der zweistufigen Alterung wurde aufgeklärt durch die Röntgenaufnahmen, welche wir von den aus den Analysenproben abzentrifugierten Niederschlägen herstellten. Aus diesen ergab sich, daß im Bereich der ersten Stufe Böhmit<sup>2)</sup> vorliegt bzw. gebildet wird, in der zweiten Stufe dagegen Bayerit.<sup>3)</sup>

Die Verlangsamung bzw. (bei Kurve IV) vollkommene Abbremsung der Alterung vor dem Beginn der Umwandlung in Bayerit, kann nur so gedeutet werden, daß die Bildung der diese neue Alterungsstufe einleitenden Bayeritkeime eine gewisse Zeit erfordert. Wir konnten denn auch in Übereinstimmung mit diesem Befund in einer schon früher publizierten Arbeit<sup>4)</sup> durch Röntgenaufnahmen und Messungen der Dielektrizitätskonstante von Aluminium- und Berylliumhydroxydgelen nachweisen, daß der Alterung zu bestimmten kristallinen Stufen eine Art Induktionszeit vorausgeht, daß aber nach vollem Einsetzen der Alterung sehr viel neue Oberfläche auftritt, welche offenbar den Kristallitchen der neuen Phase zukommt.

Der Böhmit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) ist schon nach früheren Befunden das erste Alterungsprodukt des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds.<sup>5)</sup> Seine Bildung wird offenbar durch intermolekulare Kondensationsreaktionen eingeleitet.<sup>6)</sup> Vom Böhmit aus führt der „nor-

<sup>1)</sup> W. D. TREADWELL u. E. BERNASCONI fanden für junges Aluminiumhydroxyd bei 18° den Wert  $1,04 \cdot 10^{-13}$ , *Helv. Chim. Acta* **13** (1930), 501.

<sup>2)</sup> Vom Entdecker J. BÖHM [*Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 205] Bauxit genannt. Vgl. aber dazu R. FRICKE, *Koll.-Ztschr.* **49** (1929), 229.

<sup>3)</sup> R. FRICKE, l. c., sowie *Z. anorg. u. allg. Chem.* **175** (1928), 249 und **179** (1929), 287.

<sup>4)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **188** (1930), 380ff.

<sup>5)</sup> l. c., S. 378ff. finden sich unter den präparativen Angaben diesbezügliche Befunde für die Alterung unter Leitfähigkeitswasser.

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu die interessanten Arbeiten von G. JANDER u. A. WINKEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **200** (1931), 257 (Nachweis von Molekülaggregationen

male“ Alterungsweg zum Bayerit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )<sup>1)</sup>, welcher sich unter Lauge langsam in das noch stabilere Hydrat der gleichen Zusammensetzung, den Hydrargillit, umwandelt.<sup>2)</sup>

Die oben mitgeteilten Kurven erfassen also nur ein mittleres Stück des Alterungsweges. Der erste Teil ist nicht gefaßt, weil er unter Lauge zu schnell verläuft. Zur Erfassung des letzten hätte die Beobachtung noch mindestens über viele Monate ausgedehnt werden müssen. Frühere Untersuchungen zusammen mit P. JUCAITIS<sup>3)</sup> gestatten eine Schätzung des Löslichkeitsproduktes des Hydrargillit bei 30° auf  $2,5 \cdot 10^{-15}$  (nach der Löslichkeit in 1,35 n-Natronlauge).

Kurve II hat eine ähnliche Form wie die übrigen Kurven. Doch verläuft hier die erste Stufe der Alterung anders. Sie ist fast geradlinig, was seinen Grund wohl darin hat, daß der Bodenkörper vor der Herstellung der Lösung hier schon etwas älter war (vgl. oben).

#### Zusammenfassung

Die Alterung des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds unter verdünnter Lauge zuerst zum Böhmit und von da zum Bayerit wurde an Hand von  $\text{pH}$ -Messungen der überstehenden Lauge verfolgt. Die Alterung verläuft in zwei deutlich ausgeprägten Stufen, von denen auf Grund röntgenographischer Untersuchung des Bodenkörpers die erste der Entstehung des Böhmit, die zweite der des Bayerit entspricht. Das Löslichkeitsprodukt der Aluminiumsäure sinkt im Verlauf der beobachteten Alterung um fast  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen.

Die beschriebenen Messungen wurden im Jahre 1929 im Chem. Institut der Universität Münster i. Westf. ausgeführt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für Bereitstellung von Apparaten zu danken.

durch Diffusionsmessungen); W. D. TREADWELL u. O. T. LIEN, *Helv. Chim. Acta* **14** (1931), 473, sowie vor allem W. D. TREADWELL u. M. ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta* **15** (1932), 980. (Nachweis eines basischen Aluminiumchlorides, von Dimerisationsreaktionen und der Bildung eines relativ schwerlöslichen Hydroxydes aus dem Dimerisationsprodukt auf hauptsächlich elektrometrischem Wege.)

<sup>1)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c.; J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 205.

<sup>2)</sup> R. FRICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **175** (1928), 252.

<sup>3)</sup> R. FRICKE u. P. JUCAITIS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **191** (1930), 129.

**Greifswald**, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, den 15. Juli 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1933.



## Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen

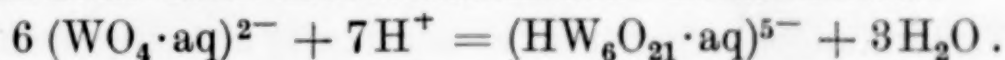
XX. Mitteilung

### Über Iso- und Heteropolywolframsäuren insonderheit das optische Absorptionsvermögen der I-Tellur-I-Hexawolframsäure

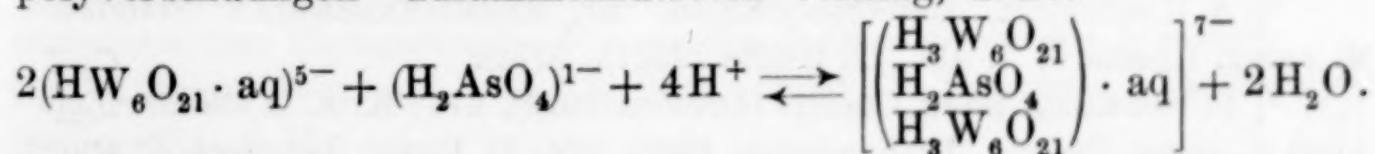
VON GERHART JÄNDER UND HANS WITZMANN

Mit einer Figur im Text

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über das optische Absorptionsvermögen von Alkaliwolframatlösungen verschiedener  $[H^+]$  und von Alkalisalzlösungen der 1-Tellur-6-Wolframsäure stehen in engem Zusammenhang mit der kürzlich<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeit über höhermolekulare Verbindungen von der Art der sogenannten „Hetero- und Isopolysäuren“. Darin konnte gezeigt werden, daß sich bei einer allmählich erfolgenden Erhöhung der  $[H^+]$  einer wäßrigen Alkaliwolframatlösung die im alkalischen Gebiet beständigen Anionen der Monowolframsäure zu den über einen größeren Bereich der  $[H^+]$  im mehr sauren Gebiet stabilen Anionen einer Isopolywolframsäure, und zwar einer Hexawolframsäure kondensieren:

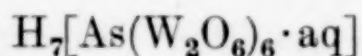


Diese Aggregation zur Isopolysäure tritt nun als primäre Reaktion immer mit Erhöhung der  $[H^+]$  ein, auch dann, wenn gleichzeitig solche sauerstoffhaltigen Säuren zugegen sind, die mit der Wolframsäure höhermolekulare Verbindungen von der Art der „Heteropolysäuren“ bilden können, also z. B. die Arsensäure, Phosphorsäure, Überjodsäure, Tellursäure u. a. m. Die Isopolysäure ist als ein vollkommen neuer, jedoch als geschlossene Einheit reagierender Baustein zu betrachten, der bei weiterer Erhöhung der  $[H^+]$ , und zwar ohne sich dabei etwa aufzuspalten, mit den bereits genannten anderen Säuren zu Verbindungen noch höherer Ordnung, eben zu den „Heteropolyverbindungen“ zusammenzutreten vermag, z. B.:



<sup>1)</sup> G. JÄNDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 145.

Diese Befunde stehen im Gegensatz zu der Theorie, welche — in gleichsam schematischer Anlehnung an die WERNER'sche Koordinationslehre<sup>1)</sup> — von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM<sup>2)</sup> über die Bildungsweise und Struktur der „Hetero- und Isopolysäuren“ gegeben worden ist; eine Theorie übrigens, die von fast allen, auch neueren Hand- und Lehrbüchern der anorganischen Chemie<sup>3)</sup> vorgetragen wird. Die 1-Perjod-6-Wolframsäure ist nach ihr aufzufassen als eine Überjodsäure  $H_5JO_6$ , in welcher die sechs Sauerstoffatome durch sechs symmetrisch im Raum verteilte Reste der Monowolframsäure ersetzt sind — Formel also  $H_5[J(WO_4)_6]$  —, und die 1-Arsen-12-Wolframsäure als Derivat einer hydratisierten Arsensäure  $H_7(AsO_6)$ , in der die sechs Sauerstoffatome durch die Reste der „Pyrowolframsäure“ substituiert sind, so daß sich eine Formulierung



ergibt. Nach derselben Theorie wird nun ferner den Isopolysäuren ein den Heteropolysäuren analoges Strukturprinzip zugrunde gelgt. Derartige Formelbilder erwiesen sich aber als viel zu speziell und konnten einer anspruchsvolleren Kritik nicht standhalten. Weder der zahlreiche Strukturformeln beherrschende Pyrotyp der Wolframsäure noch das Primat des vermeintlich richtig erkannten Aufbauprinzips der Hetero- vor dem der Isopolyverbindungen ließ sich durch die experimentelle Nachprüfung bestätigen.

Unsere neue, eingangs erwähnte Auffassung von der Art der Bildung und Zusammensetzung dieser höhermolekularen, anorganischen Verbindungen ergab sich zwangsläufig aus einer sehr umfangreichen Serie von Untersuchungen, die das Diffusionsvermögen der wolframhaltigen Anionen bzw. Polyanionen in Alkaliwolframatlösungen verschiedener, aber bekannter  $[H^+]$  betrafen, aus präparativen Versuchen u. a. m. Diese neuen Vorstellungen werden auch gestützt durch Untersuchungen über die Farbe — im weiteren Sinne des Wortes — solcher Lösungen bei Abwesenheit oder gleichzeitiger Anwesenheit derjenigen Säuren, mit denen die Bildung von Heteropolysäuren erfolgen kann.

<sup>1)</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 4. Aufl. Braunschweig 1920.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM, Heteropolysäuren, in ABBEG-AUERBACH's Handbuch d. anorg. Chemie 4, 1. Abt., 2. Hälfte (1921), 977 ff.

<sup>3)</sup> F. EPHRAÏM, Anorg. Chemie (Dresden 1929), 414; K. A. HOFMANN, Lehrbuch d. anorg. Chemie (Braunschweig 1931), 574; H. REMY, Lehrbuch d. anorg. Chemie 2 (Leipzig 1932), 129.



Derartige Untersuchungen über das optische Absorptionsvermögen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet des Spektrums lassen sich bei Gegenwart von Überjodssäure nicht durchführen, weil sie und die Perjodate schon für sich allein eine stärkere Lichtabsorption im Ultraviolett aufweisen. Deswegen haben wir die Tellursäure<sup>1)</sup> als zusätzliche Substanz gewählt, welche im freien Zustande erst im kurzwelligeren Ultraviolett zu absorbieren beginnt und mit der Wolframsäure eine der 1-Überjod-6-Wolframsäure analoge 1-Tellur-6-Wolframsäure<sup>2)</sup> bilden kann. Die Fig. 1 gibt die Resultate unserer optischen Messungen wieder.

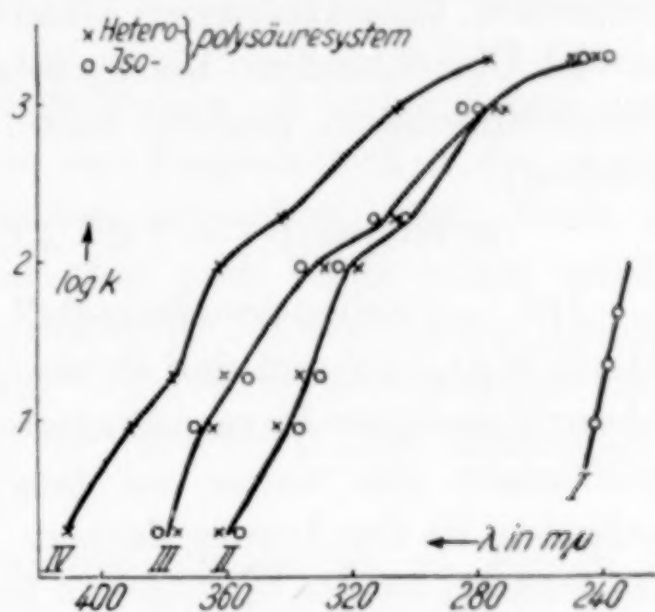


Fig. 1

Auf der  $x$ -Achse sind die Wellenlängen und auf der  $y$ -Achse die Logarithmen der Extinktionskonstanten  $k$  aufgetragen:

$$k = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{J_0}{J}.$$

$k$  bedeutet den reziproken Wert der Schichtdicke ( $d$ ), welche für eine einmolare Lösung ( $c = 1$ ) das Licht auf ein Zehntel schwächt;  $J_0$  ist hierbei die Intensität des einfallenden,  $J$  die Intensität des aus der Lösung jeweils austretenden Lichtstrahles. Die praktische Durchführung der optisch-absorptiometrischen Messungen lehnte sich an bekannte Verfahren<sup>3)</sup> der Aufnahme von Absorptionsspektren an und ist überdies früher<sup>4)</sup> von uns bereits benutzt worden.

Kurve I gibt die optische Absorption einer — zur Zurückdrängung der Hydrolyse noch mit Natronlauge versetzten — Lösung von Na-

<sup>1)</sup> Das optische Verhalten der Tellursäure und der Alkalitellurate ist ungewöhnlich und sehr interessant. Während die freie Tellursäure  $H_6TeO_6$  in rein wäßriger und saurer Lösung, wie oben geschildert wurde, erst im kurzwelligeren Gebiet des Ultraviolett absorbiert, absorbiert die Tellursäure in alkalischer Lösung bereits im viel langwelligeren Ultraviolett recht stark (Pseudosäure, wahre Säure, intramolekulare Umlagerung?). Wir werden darüber demnächst berichten.

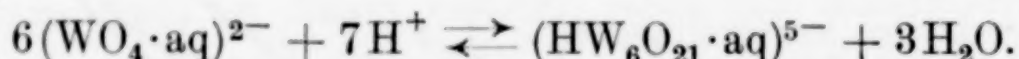
<sup>2)</sup> ABEGG-AUERBACH, l. c., S. 1010; ferner R. HAEGERLE, Dissertation, Berlin 1911, S. 14.

<sup>3)</sup> G. SCHEIBE, F. MAY u. H. FISCHER, Ber. 57 (1924), 1330.

<sup>4)</sup> G. JANDER u. TH. ADEN, Z. phys. Chem. Abt. A 144 (1929), 197.

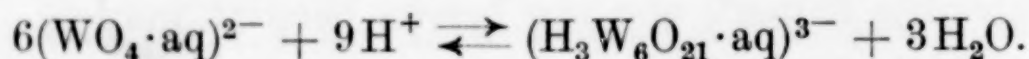
triummonowolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wieder. Man sieht, daß die Monowolframsäure erst weit im kurzwelligen Ultraviolett eine dann allerdings recht steil ansteigende Endabsorption aufweist.

Kurve II — Kreise — gibt die optische Absorption einer angesäuerten, tellursäurefreien Alkaliwolframatlösung wieder. Ihr wurde so viel Überchlorsäure hinzugesetzt, daß sich die Anionenart der Hexawolframsäure gebildet hatte, von der sich die Parawolframate ableiten:



Die „Alkaliparawolframate“ haben die Zusammensetzung  $\text{Alk}_5(\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})$  und sind Hexawolframate. Der Beginn der optischen Absorption dieser Hexawolframate ist also gegenüber dem der Monowolframate viel weiter ins langwelligere Ultraviolett verschoben, außerdem ist der Anstieg flacher. Das entspricht durchaus einer von uns früher<sup>1)</sup> bereits behandelten Regelmäßigkeit. Es hat sich nämlich ergeben, daß sich die Absorptionsspektren gelöster Salze amphoterer Oxydhydrate ganz allgemein immer dann nach längeren Wellen hinverschieben und daß die Absorptionskurven flacher und ausgeglichener werden, wenn bei Veränderung der  $[\text{H}^+]$  in Richtung einer fortschreitenden Hydrolyse Aggregationsreaktionen der Hydrolyseprodukte eintreten, welche Kondensationsreaktionen sind, also mit Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen und Ausbildung einer Sauerstoffbrücke verbunden sind.

Kurve III — Kreise — gibt die optische Absorption einer angesäuerten, tellursäurefreien Alkaliwolframatlösung wieder. Ihr wurde so viel Perchlorsäure hinzugesetzt, daß sich eine zweite, ausgezeichnete, saurere Anionenart der Hexawolframsäure gebildet hatte:



Dieses Anion ist das am meisten saure, in wäßrigen Lösungen auf die Dauer beständige Isopolywolframsäure-Anion. Aus ihm kann sich bei geeigneten Versuchsbedingungen — z. B. bei weiterer Steigerung der  $[\text{H}^+]$ , höherer Wolframatkonzentration u. ä. m. — die sogenannte „Metawolframsäure“ bilden, welche nach ihrem ganzen Verhalten und den Eigenschaften der sich von ihr ableitenden „Metawolframate“ wohl eine Dihexawolframsäure, etwa  $\text{H}_6[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]_2$  sein dürfte. Aber dieser Zusammentritt zur Dihexagruppierung ist in verdünnten

<sup>1)</sup> Z. B. G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. Abt. A 144 (1929), 197; Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 7.



wäßrigen Lösungen auf die Dauer nicht beständig, in ihnen spalten sich, wie Diffusionsversuche<sup>1)</sup> gelehrt haben, je nach den Versuchsbedingungen die Metawolframsäureanionen entweder auf zu den einfachen, stabilen Hexawolframsäureanionen  $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{3-}$  oder sie aggregieren weiter, so daß schließlich „Wolframsäurehydrat“ ausfällt.

Es muß einstweilen dahingestellt bleiben, ob kleine Anteile einer Dihexawolframsäure, welche wegen der Empfindlichkeit der absorptiometrischen Methode optisch bereits bemerkbar sind, durch die Messung des Diffusionsvermögens aber noch nicht erfaßt werden können, oder eine verschiedene, strukturelle Anordnung der Anionen  $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{3-}$  und  $(\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{5-}$  die weitere, allerdings nicht sehr beträchtliche Verschiebung der Kurve III ins langwelligere Gebiet des Ultraviolett bedingen.

Wenn nun gleichzeitig Tellursäure zugegen ist, so werden bei sonst gleichen Versuchsbedingungen Alkalipolywolframatlösungen erhalten mit praktisch genau dem gleichen optischen Absorptionsvermögen. Es gelten nunmehr die Kreuze an den Kurven der Fig 1. Das bedeutet, daß bei Steigerung der  $[\text{H}^+]$  einer Alkaliwolframatlösung der Mechanismus der Aggregation der Hydrolyseprodukte in völlig gleicher Weise erfolgt, ob eine solche Säure zugegen ist, die mit der Wolframsäure „Heteropolysäuren“ von der Art der 1-Tellur-6-Wolframsäure bilden kann oder nicht. Immer bildet sich zunächst die komplexe, über einen größeren Bereich der  $[\text{H}^+]$  im mehr sauren Gebiet beständige Hexawolframsäure entsprechend den schematischen Formulierungen auf S. 275 und 278.

Diese Isopolywolframsäure, die Hexawolframsäure, ist nun, wie bereits eingangs erwähnt wurde, hier aber noch einmal unterstrichen sei, als ein neuer, geschlossener Baustein zu betrachten. Bei weiterer Steigerung der  $[\text{H}^+]$  und bei Gegenwart von Säuren der Art wie der Tellursäure (oder Überjodsäure) vermag sie, ohne sich etwa wieder aufzuspalten, mit diesen zu Verbindungen noch höherer Ordnung zu „Heteropolysäuren“ von der Beschaffenheit der 1-Tellur-6-Wolframsäure zusammenzutreten, und zwar unter weiterem Verbrauch von Wasserstoffionen.

Die Kurve IV gibt das optische Absorptionsvermögen der Lösung einer 1-Tellur-6-Wolframsäure wieder, welche also in Wirklichkeit eine 1-Tellur-1-Hexawolframsäure ist. Zu einer Alkaliwolframatlösung

<sup>1)</sup> G. JANDER u. W. HEUKESHOFEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 60.

wurde bei Gegenwart von 1 Mol Tellursäure pro 1 Mol Natriummonowolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) so viel Überchlorsäure hinzugegeben, daß sie 1 m an Perchlorsäure war. Solche Lösungen sehen in höherer Konzentration bereits schwach gelblich aus. Bei Abwesenheit von Tellursäure würde aus ihnen im Laufe der Zeit alles Wolfram quantitativ in Form von „Wolframsäurehydrat“ ausfallen.

Fände nicht die Bildung einer Doppelsäure in der geschilderten Art — also zwischen der fertig gebildeten Hexawolframsäure und der Tellursäure — statt, sondern entsprechend der Theorie von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM in der Weise, daß sich um das als Zentralatom fungierende Tellur der Tellursäure die sechs symmetrisch im Raum verteilten Reste der Monowolframsäure herumlagerten, so müßte das in ganz anderer Weise im optischen Absorptionsvermögen, also in der Farbe, zum Ausdruck kommen!

Von dem zahlreiche Strukturformeln ROSENHEIM's beherrschenden Pyrotyp der Wolframsäure ist auch bei diesen optisch-absorptiometrischen Untersuchungen ebensowenig zu bemerken wie bei den früher mitgeteilten Diffusionsversuchen wolframhaltiger Anionen in Lösungen verschiedener  $[\text{H}^+]$  bei Gegenwart von Überjodsäure oder Arsensäure. Desgleichen kann auch ein Vorrang des Aufbauprinzips der Hetero- vor dem der Isopolyverbindungen durch die optischen Untersuchungen nicht erkannt werden. Das Umgekehrte ist vielmehr der Fall, wie hier gezeigt werden konnte!

Durch unsere neue Betrachtungsweise werden, so scheint uns, alle Verhältnisse bei den höhermolekularen anorganischen Verbindungen von der Art der Iso- und Heteropolysäuren und ihrer Salze viel ungezwungener, viel natürlicher, viel klarer. Ungelöst ist hierbei einstweilen noch die Frage nach der genaueren Struktur der Hexakonfiguration der Isopolywolframsäure bzw. der Isopolymolybdänsäure.

**Göttingen**, *Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums, Juli 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1933.



## Revision des Atomgewichtes des Tellurs

### II. Mitteilung

### Synthese des Silbertellurids

Von O. HÖNIGSCHMID

Wie in früheren Mitteilungen unseres Laboratoriums beschrieben wurde, war es uns gelungen die Synthese von Schwefelsilber<sup>1)</sup>  $\text{Ag}_2\text{S}$  und Selen Silber<sup>2)</sup>  $\text{Ag}_2\text{Se}$  quantitativ durchzuführen, so daß aus den Verhältnissen  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{S}$  und  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{Se}$  die Atomgewichte von Schwefel und Selen bezogen auf die sekundäre Silberbasis abgeleitet werden konnten.

Als ich vor Jahresfrist mit meinen Mitarbeitern die notwendig gewordene Revision des Atomgewichtes des Tellurs in Angriff nahm, lag es nahe, neben der Analyse der Tetrahalogenide des Tellurs auch die quantitative Synthese des Tellursilbers zu versuchen. Obwohl Silber sich sehr leicht mit Tellur zu dem kristallisierten Tellurid verbindet, bereitete doch dessen quantitative Synthese viele Schwierigkeiten, welche die Fertigstellung dieser Untersuchung über Gebühr verzögerten.

Das Silbertellurid ähnelt wegen des stark metallischen Charakters des Tellurs schon recht sehr einer Legierung, es löst bei seiner Bildungstemperatur beliebige Mengen überschüssigen Tellurs, wodurch sein Schmelzpunkt rapid sinkt. Dieses überschüssige Tellur läßt sich zwar durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff oder Wasserstoff sowie im Hochvakuum austreiben, doch ist dabei sehr große Vorsicht geboten, da das Silbertellurid schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes Dissoziation unter Abgabe von Tellur erleidet.

BRAUNER<sup>3)</sup> hatte gelegentlich seiner ausgedehnten Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs auch die Synthese des Tellursilbers versucht, kam aber zu dem Schlusse, daß sie nicht

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 207.

<sup>2)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. W. KAPFENBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 198.

<sup>3)</sup> B. BRAUNER, Monatsh. **10** (1889), 411.

quantitativ durchführbar und damit als Atomgewichtsmethode unbrauchbar sei. Er schmolz eine gewogene Menge Silber mit überschüssigem Tellur zusammen und versuchte den Überschuß des letzteren abzudestillieren. Nach seinen Angaben gibt das Silber-tellurid bereits bei 600° beträchtliche Mengen gebundenen Tellurs ab, so daß der Gehalt an diesem weit unter den durch die stöchiometrische Zusammensetzung geforderten herabsinkt.

Diese Erfahrungen BRAUNER's mögen manchen der zahlreichen Forscher, die sich um die Atomgewichtsbestimmung des Tellurs bemühten, von der Silbertelluridsynthese, die an sich eine bequeme Bestimmungsmethode darstellen würde, abgeschreckt haben. Ich hielt es immerhin der Mühe wert, diese Synthese abweichend von BRAUNER's Arbeitsweise nach der bei den analogen Synthesen von Schwefel- und Selensilber befolgten Methodik zu versuchen und glaube zu einem Silbertellurid  $\text{Ag}_2\text{Te}$  von streng stöchiometrischer Zusammensetzung gelangt zu sein. Dazu war es notwendig, die Synthese durch Erhitzen von Silber in Tellurdampf, der von einem Stickstoffstrom über das Metall geführt wird, durchzuführen, wobei das prachtvoll kristallisierte Tellurid entsteht, dessen Kristalle langsam aus dem Silberregulus herauswachsen, bis dieser schließlich vollständig umgewandelt ist. Erst wenn die letzte Spur des Metalles verschwunden ist, dann löst das gebildete Tellurid überschüssiges Tellur auf. Wesentlich für das gute Gelingen des Versuches ist es, daß nicht mehr Tellurdampf in den Reaktionsraum zugeführt wird, als jeweils mit dem Silber reagieren kann. Wie wir schon bei der Darstellung von Silbersulfid und -selenid konstatieren konnten, wandert das Silber dem Schwefel- bzw. dem Selendampf entgegen und die Folge ist, daß aus dem Silber Kristalle des Sulfids oder Selenids herauswachsen.<sup>1)</sup> Die gleiche Erscheinung ist beim Erhitzen des Silbers im Tellurdampf zu beobachten. Wird nun dieser rasch bzw. in zu hoher Konzentration zugeführt, so nehmen die gebildeten Telluridkristalle überschüssiges Tellur auf und schmelzen entweder vollständig zusammen oder zumindest an den Spitzen zu kleinen Kugeln. Setzt man dann ohne weitere Zuführung von Tellurdampf die Erhitzung im Stickstoffstrom fort, so verwandelt sich das geschmolzene Produkt recht rasch wieder in die wohlausgebildeten Kristalle des normalen Tellurids. Offenbar ist dabei das Silber in die Polytelluridschmelze hineingewandert und hat die Regenerierung des

<sup>1)</sup> Vgl. auch THUBANDT, Z. Elektrochem. **39** (1933), 227.



Tellurids bewirkt. Will man also gut kristallisiertes Silbertellurid erhalten, dann muß man dafür sorgen, daß die zugeführte Menge des Tellurdampfes der Wanderungsgeschwindigkeit der Silberatome angepaßt wird, was bei sorgfältiger Beobachtung des Reaktionsverlaufes unschwer zu erreichen ist.

Die quantitative Umwandlung einer gewogenen Menge Silber in das kristallisierte Tellurid verläuft viel langsamer als im Falle des Sulfids oder Selenids. Die vollständige Tellurierung von 3 g Silber erforderte bei 470°, der hierfür günstigsten Temperatur, immerhin 72—96 Stunden, während 6—8 g Silber in etwa 6 Stunden quantitativ in das Selenid umgewandelt werden konnten.

Da die Tellurierung naturgemäß länger fortgesetzt werden muß als zum quantitativen Ablauf der Reaktion unbedingt notwendig ist, wird das Tellurid immer einen gewissen Überschuß von Tellur aufnehmen, der am besten durch Erhitzen im Hochvakuum entfernt wird. Es gelingt so zu Produkten ganz konstanter Zusammensetzung zu gelangen, die innerhalb eines Temperaturintervalls von 100° kein Tellur abgeben und die ich als wohldefiniertes Silbertellurid  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ansehen zu dürfen glaube. Aus dem so ermittelten Verhältnis  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{Te}$  berechnet sich das Atomgewicht  $\text{Te} = 127,61$ .

#### Experimenteller Teil

Das verwendete Silber war reinstes Atomgewichtssilber, gereinigt nach den bewährtesten Methoden, die schon wiederholt in den Mitteilungen meines Laboratoriums beschrieben wurden.

Die Reinigung des Tellurs haben wir in unserer Mitteilung über die Analyse des Tellurtetrabromids<sup>1)</sup> eingehend beschrieben. Es war von W. GERLACH durch Untersuchung des Funkenspektrums als vollkommen frei von fremden Elementen erkannt worden.

Die zur Ausführung der Synthese dienende Apparatur war die gleiche, wie sie von uns für die Darstellung von Schwefel- und Selen-silber benutzt und dort näher beschrieben worden war. In das Quarzrohr des Einfüllapparates von RICHARDS und PARKER wurden zwei Quarzröhrchen eingeschoben, die mit entsprechenden Verengungen aufeinander aufgeschliffen waren. Das eine diente zur Aufnahme des reinen Tellurs und das andere, das gewogen war, zur Aufnahme des gewogenen Silbers. Die Erhitzung erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens, der so über das innere Röhrensystem geschoben

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID, R. SACHTLEBEN u. K. WINTERSBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 242.

war, daß sich das Silber in der Mitte des Ofens, das Tellur jedoch am Anfang desselben, somit in einer weniger heißen Zone befand. Die Temperatur wurde mittels eines Pt-PtRh-Elementes kontrolliert. Die ganze Apparatur war an ein ausgedehntes Trockensystem angeschlossen, welches reinen Stickstoff, Wasserstoff und Luft lieferte. Während der ganzen Dauer der Synthese wurde sauerstofffreier Stickstoff durch das Reaktionsrohr geleitet und dadurch der entwickelte Tellurdampf über das erhitzte Silber geführt. Der verwendete Stickstoff, der einer Stahlflasche entnommen wurde, war durch liebenswürdiges Entgegenkommen des Herrn Dr. POLLITZER von der Linde's Eismaschinen-Gesellschaft für unsere Zwecke besonders gereinigt worden und enthielt nach den Werkanalysen weniger als 0,01% Sauerstoff. Er wurde überdies, bevor er in die Trockensapparatur gelangte, über eine 30 cm lange und auf 400° erhitzte Kupfernetzspirale geleitet und war dann jedenfalls so weit von Sauerstoff befreit, daß das gegen Sauerstoff außerordentlich empfindliche Tellur auch nach etwa 100stündiger Erhitzung über seinen Schmelzpunkt hinaus eine vollkommen blanke quecksilberähnliche Oberfläche zeigte.

Das Silber wurde vor der Wägung in dem vorher gewogenen Quarzröhrchen in einem Strom von reinem, elektrolytisch erzeugten Wasserstoff ausgeglüht. Für einen ungestörten Ablauf der Synthese erwies es sich als vorteilhaft, das Silber in Form eines einzigen Regulus zu verwenden und zu diesem Zwecke wurde es in einem Kalktiegel, der durch Ausfüllen eines Quarztiegels mit reinem Kalk in üblicher Weise hergestellt wurde, zu Stäbchen von etwa 4 mm Durchmesser im Wasserstoffstrom zusammengeschmolzen. Benutzt man statt eines einzigen mehrere Silberreguli, so passiert es leicht, daß der erste, der Eintrittsstelle des Tellurdampfes zunächst gelegene, bereits vollständig in das Tellurid umgewandelt ist, überschüssiges Tellur löst und zusammenschmilzt, während die Umwandlung der folgenden Reguli noch lange nicht vollendet ist. Es nutzt auch nichts, wenn man dafür sorgt, daß die eingeführten Silberreguli sich direkt berühren, denn der zuerst reagierende Regulus bewegt sich direkt dem Gasstrom entgegen, so daß nach einiger Zeit die Berührung aufgehoben und ein deutlich sichtbarer Zwischenraum entstanden ist.

Sobald der zusammengesetzte Apparat mit trockenem Stickstoff gefüllt ist, wird der Ofen angeheizt und seine Temperatur in der heißesten Zone auf etwa 470—480° eingestellt, so daß das Tellur nur



wenig über seine Schmelztemperatur erhitzt wird. Es beginnt dann eine langsame Verdampfung desselben, die mit der Reaktions- bzw. Wanderungsgeschwindigkeit des Silbers Schritt hält. Bald wachsen aus der geschwärzten Oberfläche des Silberbarrens derbe Telluridkristalle heraus und will man jetzt die höchste Reaktionsgeschwindigkeit erzielen, dann muß der Vorgang ständig kontrolliert werden um zu verhindern, daß der Tellurdampf zeitweilig zu rasch zugeführt werde, da dann leicht schmelzbares Polytellurid entsteht. Sollte die Synthese, um Zeit zu sparen, in kontinuierlichem Betrieb auch bei Nacht fortgesetzt werden, dann wurde die Temperatur auf das zulässige Minimum erniedrigt und dadurch der Reaktionsverlauf während der Nachtzeit verlangsamt.

Noch unangegriffenes Silber ist bis zum letzten Moment leicht an der Auflagestelle zu erkennen. Sobald es vollständig verschwunden ist, wird die Erhitzung im Tellurdampf noch eine Zeit fortgesetzt und dann das Tellurid zum erstenmal gewogen, lediglich um festzustellen, ob die Tellurierung vollendet sei. Erst wenn konstatiert werden konnte, daß ein Überschuß von mehreren Milligramm Tellur aufgenommen war, wurde die Tellurierung endgültig unterbrochen und das Tellurid der Nachbehandlung durch Erhitzung im Hochvakuum zwecks Entfernung des überschüssigen Tellurs unterworfen. Das Quarzröhrchen mit dem Tellurid wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gebracht, das mittels Flanschschiiff an die Hochvakuumpumpe angeschlossen war. Sobald ein Vakuum von etwa 0,001 mm hergestellt war, wurde der Heizofen eingeschaltet. Schon bei etwa 300° beginnt die Abgabe des überschüssigen Tellurs, jedoch verläuft sie bei dieser Temperatur so langsam, daß sie auch bei mehrwöchentlicher Erhitzung nicht vollendet ist. Bei 500—540° ist jedoch die Verdampfung des überschüssigen Tellurs in kontinuierlichem Betrieb in mehreren Tagen vollendet und man gelangt so zu einem absolut gewichtskonstanten Produkt. Ist die Gewichtskonstanz erreicht, so kann die Temperatur bis 620° gesteigert werden ohne daß eine weitere Tellurabgabe erfolgt, die erst wiederum bei etwa 650° einsetzt.

War die Gewichtskonstanz durch die Waage festgestellt, so wurde der Präparat neuerdings telluriert, d. h. es wurde 1—2 Stunden bei 470° im Tellurdampf erhitzt, wobei wiederum ein gewisser Überschuß von Tellur aufgenommen wurde. Bei nachfolgender Behandlung im Hochvakuum gelangte man sowohl bei 500° wie auch bei 600° zur Konstanz und bei beiden Temperaturen innerhalb der unvermeidlichen Wägungsfehler zum gleichen Gewicht wie beim ersten

Versuch. Dieser Behandlung, d. h. Tellurierung und nachfolgender Erhitzung im Vakuum, konnte das Tellurid beliebig oft unterworfen werden, das Ergebnis war stets das gleiche.

Bei der Erhitzung im Vakuum wird die Hauptmenge des überschüssigen Tellurs schon innerhalb der ersten 24 Stunden abgegeben, doch im weiteren Verlaufe wird die Verdampfung desselben immer langsamer und die wenigen letzten Zehntelmilligramme beanspruchen mehrere Tage. Schließlich hört die Sublimatbildung vollständig auf. Das verdampfte Tellur kondensiert sich knapp hinter dem Ofen und kann leicht mittels des Bunsenbrenners vorgetrieben werden, so daß die Bildung eines neuen Sublimats unschwer zu verfolgen ist.

Hatte die Sublimatbildung scheinbar aufgehört, so wurde das Quarzröhrchen mit dem Tellurid im gewöhnlichen Einfüllapparat im trockenen Luftstrom in sein Wägegglas eingeschlossen und gewogen. Sodann wurde es nochmals in die gereinigte Vakuumapparatur gebracht und neuerdings erhitzt. Erst wenn sichere Gewichtskonstanz erreicht war, wurde eine neue Tellurierung vorgenommen.

Die Wägungen wurden auf einer hochempfindlichen Waage von Kaiser und Sievers mit Projektionsablesung durch Substitution mit Gegengewichten und unter Benutzung eines geeichten Gewichtssatzes ausgeführt und für den luftleeren Raum korrigiert. Das spezifische Gewicht des synthetischen Silbertellurids wurde im Pyknometer zu 8,49 bestimmt. Außerdem wurden noch die folgenden spezifischen Gewichte der Berechnung der Vakuumkorrekturen zugrunde gelegt: Messinggewicht = 8,4, Silber = 10,49 und die mittlere Luftdichte = 0,00113.

Resultate  
Verhältnis 2Ag : Ag<sub>2</sub>Te

Nr.	Temperatur in °C	Ag im Vakuum	Ag <sub>2</sub> Te im Vakuum	Ag <sub>2</sub> Te : 2Ag	At.-Gew. von Te
1	600	2,00741	3,19464	1,59142	127,605
1a	560	2,00741	3,19463	1,59142	127,605
1b	550	2,00741	3,19468	1,59144	127,610
2	600	2,85653	4,54586	1,59139	127,599
2a	600	2,85653	4,54606	1,59146	127,614
3	600	3,76928	5,99868	1,59147	127,614
4	600	3,12566	4,97428	1,59143	127,608
4a	600	3,12566	4,97434	1,59145	127,612
4b	600	3,12566	4,79430	1,59144	127,609
5	600	3,28633	5,22997	1,59143	127,607
5a	580	3,28633	5,23010	1,59147	127,616
5b	560	3,28633	5,23010	1,59147	127,616
5c	550	3,28633	5,23992	1,59142	127,605
Mittel:				1,59145	127,609



Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß die Indizes „a, b und c“ neben der Nummer der Analyse die zweite, dritte und vierte Tellurierung ein und derselben Silbermenge bedeuten. Die in der zweiten Vertikalreihe aufgeführten Celsiusgrade stellen die Maximaltemperatur dar, bis zu welcher das Tellurid im Hochvakuum zwecks Erreichung der Gewichtskonstanz erhitzt wurde.

#### Diskussion der Resultate

Aus dem durch diese Synthesen des Silbertellurids ermittelten Verhältnis  $\text{Ag}_2\text{Te} : 2\text{Ag} = 1,591446$  berechnet sich für das Atomgewicht des Tellurs der Wert  $\text{Te} = 127,61$ .

Dieser Wert bedeutet eine Bestätigung unseres durch die Analyse des Tellurtetrabromids bestimmten Atomgewichtes  $\text{Te} = 127,61$  und wird andererseits durch diesen gestützt.

Ich möchte nicht behaupten, daß das Ergebnis der quantitativen Tellursilbersynthese allein zur Festlegung dieses Atomgewichtes genüge. Man kann ja den Einwand erheben, daß es gar nicht bewiesen sei, daß das bei 550—600° zur Gewichtskonstanz gebrachte Tellurid nicht schon partiell dissoziiert sei, da ja im analogen Falle des Silbersulfids gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>, daß dieses schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes eine stufenweise Zersetzung von der Art erleidet, daß es bei jener Temperatur, bei welcher die Dissoziation beginnt, nach Abgabe einer gewissen Menge Schwefel zur Gewichtskonstanz kommt. Es konnte auch tatsächlich gezeigt werden, daß das bei 550° gewichtskonstante Tellurid der Synthese Nr. 5c bei nachträglicher Erhitzung bis auf 620° kein Tellur abgab, wohl aber bei 650°, und zwar in 70 Stunden 1,89 mg Te, wobei die Tellurabgabe sich bereits sehr verlangsamt hatte, aber nicht ganz beendet war. Es verhält sich demnach das Silbertellurid auch in dieser Beziehung ganz konform dem Silbersulfid. Gleichwohl scheint mir die Tatsache, daß das Silbertellurid innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 100° konstant gefunden wurde, dafür zu sprechen, daß tatsächlich eine der Formel  $\text{Ag}_2\text{Te}$  entsprechende, wohldefinierte Verbindung zur Wägung gebracht wurde. Eine Stütze dieser Annahme bildet die Übereinstimmung des aus dieser Synthese berechneten Atomgewichtswertes mit dem auf anderem Wege gefundenen.

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 215.

### Zusammenfassung

Es wurde eine quantitative Synthese des Silbertellurids durch Erhitzen einer gewogenen Menge Silber im Tellurdampf ausgeführt. Aus dem so ermittelten Verhältnis  $\text{Ag}_2\text{Te} : 2\text{Ag} = 1,591446$  berechnet sich das Atomgewicht des Tellurs  $\text{Te} = 127,61$ , bezogen auf Silber  $\text{Ag} = 107,880$ .

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren finanzieller Unterstützung diese Untersuchung ausgeführt wurde, sage ich meinen besten Dank.

**München**, *Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1933.



**Aktive Oxyde. LXVII.<sup>1)</sup>**  
**Über Aluminiumoxyde**  
**und deren Additionsprodukte mit Wasser**

(Ein Beitrag zur Thermodynamik der Gleichgewichtseinstellung  
in Systemen mit zwei festen Bodenkörpern)

Von GUSTAV F. HÜTTIG und FRANZ KÖLBL

Mit 2 Figuren im Text

**I. Problemstellung**

In den letzten Jahren ist eine größere Anzahl von Untersuchungen über planmäßige Entwässerungen verschiedener Aluminiumoxydhydrate veröffentlicht worden.<sup>2)</sup> Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Untersuchung der Wiederbewässerung von Aluminiumoxyden, welche letztere durch Entwässerung wohldefinierter Präparate auf bekannten Wegen entstanden sind. Die experimentellen Methoden (isobarer Abbau im Tensi-Eudiometer, Aufnahme von Debyeogrammen) waren im wesentlichen die gleichen, wie sie schon in früheren Arbeiten über Aluminiumoxydhydrate<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Aktive Oxyde, 60. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Koll.-Ztschr. **62** (1933), 151. — Die 61. bis 66. Mitteilung befinden sich derzeit im Druck.

<sup>2)</sup> Mit Rücksicht auf das eben beginnende Erscheinen des Bandes „Aluminium“ der 8. Aufl. des GMELIN'schen Handbuches der Anorganischen Chemie erübrigt sich eine ausführliche Wiedergabe des Literaturverzeichnisses. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf die dieser Fragestellung sehr nahestehende Arbeit von R. FRICKE u. H. SEVERIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 287; ferner W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1929), 374; ferner die zusammenfassende Arbeit von J. ŠPLICHAL, vorgetragen auf dem 12. Kongreß der Société de Chimie Industrielle in Prag, September 1932 (die Veröffentlichung in einem Sonderband der Chimie et Industrie steht bevor). — Unserer Problemstellung am nächsten steht die Arbeit von L. H. MILLIGAN, Journ. phys. Chem. **26**, 247; Chem. Zbl. **1922**, III, 330.

<sup>3)</sup> 12. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 323. — 20. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. O. KOSTELITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 1; 35. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Koll.-Ztschr. **54** (1931), 140; 39. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. A. SCHAUFEL, Koll.-Ztschr. **55** (1932), 199; 58. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. J. BRÜLL, Ber. **65** (1932), 1795.

angewendet wurden; die Wiederbewässerungen wurden isotherm bei 20°C durchgeführt, indem die Substanz über verdünnter Schwefelsäure von bekannten Partialdampfdrücken bis zur Gewichtskonstanz gelagert wurde<sup>1)</sup>; aus diesen isothermen Gleichgewichtseinstellungen wurde für die Zwecke eines Vergleiches mit den durch isobaren Abbau erhaltenen Daten die dem Partialwasserdampfdruck = 10 mm entsprechenden Temperaturen näherungsweise berechnet. Mit diesen Untersuchungen wurde eine Aufklärung über die Präparatenreihe angestrebt, über welche der Weg der Wiederbewässerung führt, wobei namentlich der Vergleich mit dem vorangehenden Entwässerungsweg interessierte. Die Ordnung und Deutung der Ergebnisse erforderte die theoretische Klarstellung einiger allgemeiner Prinzipien über die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes in Systemen mit irreversibel alternden Bodenkörpern.

## 2. Versuche mit amorphen Aluminiumoxydhydrat-Gelen als Ausgangsprodukt<sup>2)</sup>

Fällt man eine wäßrige Aluminiumchloridlösung in der Kälte mit einem geringen Überschuß von Ammoniumhydroxyd, so erhält man Aluminiumoxydhydrat-Gele, welche im Debyeogramm neben einer allgemeinen Schwärzung keine<sup>3)</sup> oder nur schwach angedeutete, breite, verschwommene Interferenzstreifen unbestimmten Charakters<sup>4)</sup> zeigen. Das Debyeogramm eines Geles, welches nach der für das Präparat  $A_1$  (HÜTTIG und v. WITTGESTEIN, l. c., S. 323) angegebenen Herstellungsvorschrift dargestellt war, zeigte gleichfalls die Andeutungen sehr schwacher Linien; die sechs feststellbaren Linien stimmten streng mit der Lage von Bayeritlinien überein. Da somit bei den durch Fällung entstandenen Gelen das hervorstechende Hauptmerkmal der Debyeogramme die allgemeine Schwärzung ist und da dieselben bei dem Altern in kristallisierte Hydrate der  $\gamma$ -Reihe (Böhmit, Bayerit, Hydrargillit) oder beim Entwässern in das  $\gamma$ -Aluminiumoxyd übergehen, so steht sowohl ihr vorwiegend amorpher Charakter, als auch ihre Zugehörigkeit zur  $\gamma$ -Reihe eindeutig fest; wir wollen daher solche Gele als amorphe  $\gamma$ -Alu-

<sup>1)</sup> Die Anordnung war im Prinzip die gleiche wie bei J. S. ANDERSON, Z. phys. Chem. **88** (1914), 191ff.

<sup>2)</sup> Bezüglich dieser Ausgangsprodukte vgl. den Abschnitt „Kolloide Systeme Aluminiumoxyd/Wasser“ in der 12. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGESTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 328.

<sup>3)</sup> J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 205; J. BÖHM u. H. NICKLASSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 4.

<sup>4)</sup> R. FRICKE u. F. WEVER, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 321f.



miniumoxydhydrate bezeichnen. Diese Präparate haben auch nach mehrstündigem Waschen einen beachtenswerten Chlorgehalt. So zeigte ein Gel, welches nach der für das Präparat  $A_1$  gegebenen Arbeitsvorschrift hergestellt war, nach dreistündigem Waschen im lufttrockenen Zustand 70% Glühverlust, hiervon 5,2% Chlor. Ein derartiger Elektrolytgehalt scheint der Stabilisierung des amorphen Zustandes förderlich zu sein. Wird nämlich das Auswaschen bis zu einer weitgehenden Entfernung des Chlors fortgesetzt, so zeigt das Präparat bereits die deutlichen, wenn auch noch verbreiterten Röntgeninterferenzen des Bayerits und die Kurve des isobaren Abbaues zeigt die den Bayeriten eigentümliche Mittelstellung zwischen Böhmit und Hydrargillit. Diese Charakteristiken sind also ähnlich denjenigen unseres Präparates  $K_1$ .<sup>1)</sup> Das weitgehende Auswaschen des Elektrolyts hatte somit eine Alterung in einem solchen Ausmaße zur Folge, wie sie bei bloßem Lagern erst nach vielen Wochen beobachtet wird.

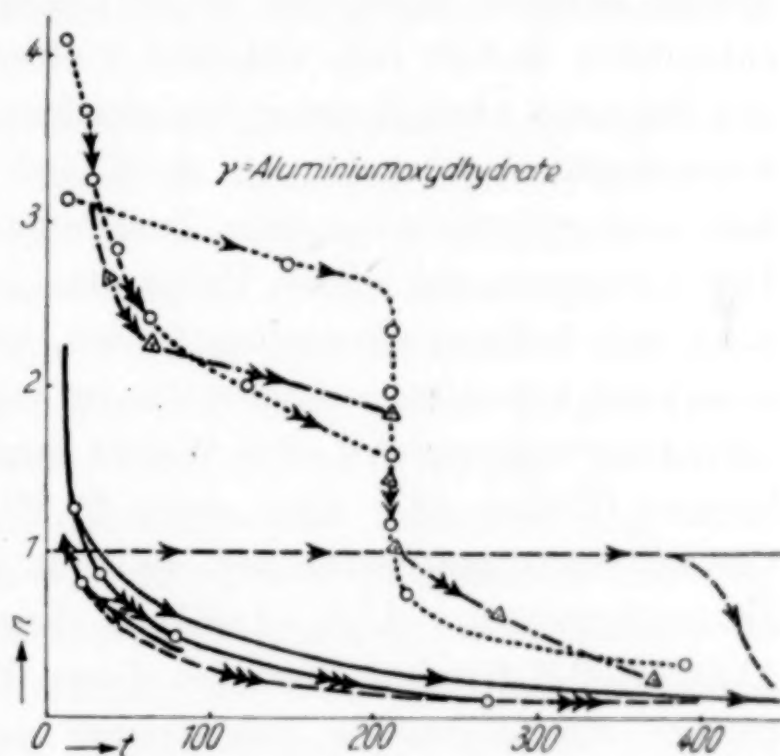


Fig. 1

Die isobare Entwässerungskurve ( $p_{H_2O} = 10 \text{ mm}$ ) des Präparates  $A_1$  (chlorhaltig) ist in der bekannten Weise<sup>2)</sup> in der Fig. 1 wiedergegeben. Sie ist hier mit  $\rightarrow$  bezeichnet. Ihr Verlauf deutet in Übereinstimmung mit dem Debyeogramm auf einen vorwiegend amorphen Bodenkörper. Für die Zwecke der Untersuchung von Wiederbewässerungen wurde der Wasserabbau des Präparates  $A_1$  so durchgeführt, daß dieses während 2 Stunden bei  $470^\circ$  in einem trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom erhitzt wurde. Der Glühverlust dieses Entwässerungsproduktes beträgt 0,50%; das Debyeogramm zeigt allgemeine Schwärzung; bei sehr langer Expositionsdauer treten einzelne, verschwommene, für das  $\gamma$ -Aluminiumoxyd charakteristische Linien auf. Man ist demnach wohl

<sup>1)</sup> Vgl. G. F. HÜTTIG u. O. KOSTELITZ, l. c. (Herstellung S. 2; isobare Entwässerungskurve S. 4; Debyeogramm S. 7).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, l. c., S. 326, Fig. 1.

berechtigt von einem vorwiegend amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxyd zu sprechen. Es dürfte hauptsächlich dort auftreten, wo bei der Herstellung möglichst tiefe Temperaturen eingehalten wurden.

Die isobare Wiederbewässerungskurve dieses Präparates (Versuchsanordnung vgl. Abschnitt 1) ist in der Fig. 1 mit der Bezeichnung  $\leftarrow\leftarrow\leftarrow$  wiedergegeben. Das oben gekennzeichnete Entwässerungsprodukt des Präparates  $A_1$  enthält bei einem Lagern bei 20° über 39,9%iger Schwefelsäure ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ ) nach 3 Tagen 13,0%, nach 6 Tagen 13,5%, nach 7 Tagen 13,7% und nach 16 Tagen 14,6% Wasser des Gewichtes des wasserfreien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dieser letztere Wert, der einer Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,82\text{H}_2\text{O}$  entspricht, ändert sich während weiterer 5 Tage nicht mehr. Wird das Präparat hierauf unter den gleichen Umständen über eine 5%ige Schwefelsäure gebracht, so stellt sich am 7. Tage die Gewichtskonstanz entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,01\text{H}_2\text{O}$  ein. Das Debyeogramm dieses Präparates zeigt eine allgemeine Schwärzung mit äußerst schwachen Linien, welche dem  $\gamma$ -Aluminiumoxyd angehören könnten. — Lagert das im vorigen Absatz gekennzeichnete Entwässerungsprodukt eine Woche lang unter Wasser und wird es hierauf filtriert und über einer 39,9%igen Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so stellt sich der Bodenkörper auf die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,08\text{H}_2\text{O}$  (Ergebnis des Kontrollversuches:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,00\text{H}_2\text{O}$ ) ein. Auch bei diesen Präparaten zeigt das Debyeogramm die allgemeine Schwärzung mit äußerst schwachen, dem  $\gamma$ -Aluminiumoxyd zugehörenden Linien. Wird das im vorigen Absatz gekennzeichnete Entwässerungsprodukt im Bombenrohr mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser überschichtet, hierauf eingeschmolzen und im Schießofen während 2 Stunden auf 150° erhitzt, so erhält man durchscheinende Blättchen, welche sich beim Trocknen über 39,9%iger Schwefelsäure auf die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,43\text{H}_2\text{O}$  einstellen. Beim Zerreiben wird Wasser abgegeben (z. B. geht hierbei der Bodenkörper auf den Wassergehalt  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,83\text{H}_2\text{O}$  zurück); in dem Debyeogramm dieses zerriebenen Produktes sind innerhalb der starken allgemeinen Schwärzung kaum Anzeichen von Interferenzlinien feststellbar.

Die isobare Wiederentwässerungskurve wurde mit dem durch Bewässerung mit Wasserdampf erhaltenen Präparat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,01\text{H}_2\text{O}$ , vgl. vorigen Absatz) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 mit der Bezeichnung  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  wiedergegeben.

Den in der Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsreihen entnimmt man, daß innerhalb der von uns bei den Entwässerungen und Wieder-



bewässerungen eingehaltenen Grenzen die thermodynamische Reversibilität ganz befriedigend zutrifft. Man verfolgt hierbei einen Kreisprozeß, der näherungsweise immer wieder zu dem Ausgangszustand zurückkehrt. Da wir als „Alterung“ eines Systems nur die thermodynamisch irreversiblen (mit einer Vermehrung der Gesamtentropie) verbundenen Vorgänge bezeichnen, so kann man diesen Tatbestand auch so ausdrücken: Das System ist im Verlaufe dieser Veränderungen nur wenig gealtert. Dementsprechend wäre eine annehmbare Übereinstimmung der aus unseren Gleichgewichtseinstellungen auf Grund der drei thermodynamischen Hauptsätze berechneten thermodynamischen Daten mit den tatsächlich im Kalorimeter beobachteten Werten zu erwarten.

Vom präparativen Standpunkt muß die Tatsache hervorgehoben werden, daß es möglich ist durch Bewässerung eines vorwiegend amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxyds zu amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydraten zu gelangen, welche letztere sich wenigstens energetisch nur wenig von den durch direkte Fällung entstandenen Präparaten unterscheiden. Die Unterschiede, welche diese beiden Präparatarten zeigen, und die auch eine kleine Verschiedenheit in den Entwässerungskurven (Fig. 1) bedingen, dürften in den KOHLSCHÜTTER'schen somatoiden Formen, ferner in den durch eine geringfügige Alterung zum Bayerit bedingten Zuständen, wie auch in dem Elektrolytgehalt bestehen — wie dies Merkmale der frisch gefällten Präparate sind und bei der erstmaligen Entwässerung irreversibel beseitigt werden. — Die Bevorzugung ganzzahliger stöchiometrischer Verhältnisse bei den durch Wiederbewässerung entstandenen Präparaten ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht auch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4$  bis  $4,5\text{H}_2\text{O}$ ) im Verein mit der Tatsache, daß sich bei den Kurven der Fig. 1, bei  $n = 1$  in ungezwungener Weise eine Diskontinuität in ihrem Verlaufe feststellen läßt, führen zu der ausreichend häufig diskutierten Frage, ob in diesen amorphen Systemen nicht echte stöchiometrisch konstituierte Verbindungen vorliegen. Mit Rücksicht auf die große Affinität des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  halten wir dies durchaus für möglich und wahrscheinlich; auch der Umstand, daß ein kristallisiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nicht bekannt ist, ist kein Beweis für seine Nichtexistenz im amorphen Zustand. Da aber alle die exakten Methoden, die sonst zu einer Entscheidung solcher Fragen führen, in Systemen der vorliegenden Art versagen<sup>1)</sup>, erübrigt sich die Aufstellung eindeutiger Behauptungen.

<sup>1)</sup> Vgl. die Diskussion über Oxydhydrate, Z. angew. Chemie 42 (1929), 885.

### 3. Versuche mit Böhmit als Ausgangsprodukt

Als Ausgangsprodukt für diese Versuchsreihen wurde ein Böhmit benützt, der im wesentlichen nach der von J. BÖHM<sup>1)</sup> mitgeteilten Darstellungsvorschrift hergestellt war. Die Identität wurde auf röntgenspektroskopischem Wege festgestellt; die Analyse dieses Präparates ergab die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,989\text{H}_2\text{O}$ .

Isobare Entwässerungskurven von Böhmiten und Präparaten die denselben nahestehen, sind von uns schon wiederholte Male aufgenommen worden. Für Vergleichszwecke ist in der Fig. 1 die isobare Entwässerungskurve des von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN (l. c., S. 326) untersuchten Böhmits (Präparat  $H_1$ ) mit der Bezeichnung  $--\rightarrow--$  eingezeichnet. Das für die Wiederbewässerungsversuche verwendete Präparat wurde hergestellt, indem der Böhmit während 3 Stunden (vorangehend 2 Stunden Anheizung) im HANS MEYER'schen Vakuumexsikkator über dem dauernd auf Zimmertemperatur befindlichen Phosphorpentoxyd auf  $420^\circ$  gehalten wurde. Hierbei resultiert ein Präparat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,00\text{H}_2\text{O}$ ; das Debyeogramm zeigt neben einer mäßigen allgemeinen Schwärzung die deutlichen Linien des  $\gamma$ -Aluminiumoxyds. Der zu größeren geordneten Aggregaten des  $\gamma$ -Aluminiumoxyds führende Kristallisationsprozeß ist also (trotz der niederen Darstellungstemperatur) hier weiter fortgeschritten als bei unseren durch Entwässerung der amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydrate hergestellten Oxyden (vgl. Abschnitt 2). Nach unseren Erfahrungen dürfte jedoch der Satz, demzufolge der Zerfall kristallisierter Körper weniger aktive Präparate hinterläßt als der unter gleichen Umständen durchgeführte Zerfall der entsprechenden amorphen Körper kaum einer ausnahmslosen Verallgemeinerung fähig sein. Im vorliegenden Falle ist aber die Anordnung der Moleküle, die nach der Entfernung des Wassers aus dem Böhmitgitter zurückbleibt, einer Wiedervereinigung zum  $\gamma$ -Aluminiumoxydgitter günstiger, als die bei der Entfernung des Wassers aus dem amorphen Gelen zurückbleibende Anordnung.

Die Wiederbewässerung wurde durch Lagern des eben beschriebenen Entwässerungsproduktes über 5%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Menge des angelagerten Wassers betrug am

0.	13.	17.	19.	21.	23.	30.	31.	Tage
0,00	2,54	2,92	3,19	3,49	3,60	3,74	3,71	Mole $\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 207.



pro 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es wird also erheblich mehr Wasser angelagert, als dies unter den analogen Verhältnissen bei dem im Abschnitt 2 gekennzeichneten Oxyd der Fall war. Das Debyeogramm des bei dieser Bewässerung resultierenden Präparates  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,71\text{H}_2\text{O}$  hat das gleiche Aussehen, wie das für diese Bewässerung verwendete Ausgangspräparat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,00\text{H}_2\text{O}$ .

Wird die isobare Wiederentwässerungskurve sofort nach der Bewässerung aufgenommen, so ergibt sich der in der Fig. 1 mit  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  bezeichnete Verlauf. Die dieser Kurve entsprechenden Gleichgewichtseinstellungen sind grundsätzlich verschieden von denjenigen, welche bei der ersten isobaren Entwässerung des Böhmits (vgl. oben) beobachtet wurden; die isobare Entwässerung des Böhmits wäre also bis zu diesen Einstellungen betrachtet, weitgehend thermodynamisch irreversibel. Das durch die Wiederbewässerung aufgenommene Wasser ist vielmehr in gleichartiger Weise, jedoch durch schwächere Kräfte festgehalten, als bei unserem aus dem amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydrat hergestellten wiederbewässerten Oxyd (Abschnitt 2). Die geringere Bindungsfestigkeit steht im Einklang mit dem durch das Debyeogramm angezeigten weiter fortgeschrittenen Alterungs-(= Kristallisations)prozeß des entwässerten Oxyds. Im Vergleich zu der Wasserbindung an ideal amorphes  $\gamma$ -Aluminiumoxyd, stellt eine während des Kreisprozesses stattfindende (irreversibel verlaufende) Ordnung der Moleküle zu kristallisiertem wasserfreiem  $\gamma$ -Aluminiumoxyd eine Vermehrung der Entropie dar, die sich in einer Lockerung der Wasserbindung auswirkt. — Wird die isobare Wiederentwässerungskurve nicht sofort nach der Bewässerung aufgenommen, sondern läßt man das wiederbewässerte Präparat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,71\text{H}_2\text{O}$ ) in Glasröhrchen eingeschmolzen eine Woche bei  $20^\circ$ , eine weitere Woche bei  $50^\circ$  und noch eine weitere Woche bei  $100^\circ$  lagern, so stellt sich das Präparat auf die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,24\text{H}_2\text{O}$  ein und das Debyeogramm zeigt neben den unveränderten Linien des  $\gamma$ -Aluminiumoxyds und der allgemeinen Schwärzung einige schwache aber deutliche Linien des Bayerits. Im Einklang damit zeigt die isobare Entwässerungskurve eines so gealterten Präparates eine (auch über die Wasserbindung in dem Präparat  $A_1$  hinausreichende) Verfestigung des noch im Bodenkörper verbliebenen Wassers an.

Es wurde gemessen für

$n = 1,24$	0,87	0,51	0,15
$t = 12$	67	210	402

#### 4. Versuche mit Bayerit als Ausgangsprodukt

Als Ausgangsprodukt für diese Versuchsreihen wurde ein Präparat benützt, welches einem „idealen, vollkommenen“ Bayerit möglichst nahekommen sollte. Ein solches Präparat ergab sich, indem das Präparat  $A_1$  (vgl. Abschnitt 2) möglichst weitgehend elektrolytfrei gewaschen wurde. Das hierauf auf der Nutsche abgesaugte Gel wurde mit einem Uhrglas bedeckt und während eines halben Jahres sich selbst überlassen. Auf Grund des Debyeogrammes und der teilweisen Entwässerungskurve (in der Fig. 1 mit  $\cdots \gg \cdots$  bezeichnet) muß es als ein Bayerit bezeichnet werden, dessen Kristallisation vielleicht noch nicht vollständig erfolgt ist. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,11\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Zwecke der weiteren Untersuchungen wurde dieses Präparat entwässert, indem es im HANS MEYER'schen Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd während 2 Stunden auf  $420^\circ$  angeheizt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen wurde. Hierbei ergab sich ein Bodenkörper von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$ . Das Debyeogramm dieses Entwässerungsproduktes zeigt neben der allgemeinen Schwärzung Andeutungen äußerst schwacher Linien, die dem  $\gamma$ -Aluminiumoxyd entsprechen.

Die Wiederbewässerung wurde durch Lagern dieses Präparates über 5%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Menge des angelagerten Wassers betrug am

0.	13.	17.	19.	21.	23.	30.	31.	Tage
0,141	2,82	3,24	3,53	3,82	3,94	4,27	4,26	Mole $\text{H}_2\text{O}$

pro 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Von allen von uns untersuchten Entwässerungsprodukten lagert dieses das Wasser am raschesten und in größter Menge an. Das Debyeogramm des durch die Wiederbewässerung entstandenen Präparates  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,26\text{H}_2\text{O}$  zeigt einige wenige, jedoch deutliche Linien des Bayerits. Im Einklang damit zeigt auch schon die sofort nach der Wiederbewässerung aufgenommene isobare Wiederentwässerungskurve einen Verlauf (in der Fig. 1 mit  $\cdots \gg \cdots$  bezeichnet), der ähnlich, zum Teil sogar identisch mit der Entwässerungskurve unseres ursprünglichen Bayeritpräparates ist. Man wird daher annehmen können, daß die Forderung nach der thermodynamischen Reversibilität während der Entwässerung des Bayerits leidlich gut erfüllt ist, jedenfalls viel besser als während der Entwässerung des Böhmits. Die Abweichung der Wiederentwässerungskurve des Bayerits von der ersten Entwässerungskurve liegt in der



Richtung einer etwas lockereren Wasserbindung, wie sie den noch unfertigen jüngeren Vorstufen des Bayerits zukommt. Wird das bei der Wiederbewässerung erhaltene Produkt ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,26\text{H}_2\text{O}$ ) gealtert, indem es im eingeschmolzenen Röhrchen während einer Woche bei  $20^\circ$ , eine weitere Woche bei  $50^\circ$  und eine weitere Woche bei  $100^\circ$  gehalten wird, so zeigt das Debyeogramm dieses gealterten Präparates eine Vermehrung der Zahl der Bayeritlinien und auch in der Entwässerungskurve (in der Fig. 1 mit  $-\cdot-\cdot-\cdot$  bezeichnet) tritt eine weitere Näherung an die Entwässerungskurve des Ausgangs-Bayerits ein.

#### 5. Die $\gamma$ -Aluminiumoxyde

Trotzdem die ersten Entwässerungsprodukte unseres amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydrates (Abschnitt 2), des Böhmits (Abschnitt 3) und des Bayerits (Abschnitt 4) in bezug auf Temperatur und Zeit untereinander in sehr ähnlicher Weise dargestellt wurden, zeigen die hierbei entstehenden, vorwiegend amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxyde in bezug auf die Geschwindigkeit und die Menge einer neuerlichen Wasseranlagerung, sowie auf den Charakter der hierbei entstehenden Stoffe erhebliche Verschiedenheiten. Man kann der Ansicht sein, daß dieses verschiedene Verhalten seine Ursache in Verschiedenheiten des Alterungsgrades hat, daß also die hier beobachteten Zustände bei einer vollständigen Zurücklegung des Alterungsweges von jedem dieser Oxyde einmal durchschritten werden. Auf Grund unserer Erfahrungen, welche wir an den Systemen  $\text{ZnO/XO}$  gemacht haben<sup>1)</sup>, halten wir es für wahrscheinlicher, daß in den amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxyden in bezug auf die räumliche Anordnung der Moleküle und deren Aggregate („Rythmus der Anordnung“) Merkmale erhalten bleiben können, welche durch die entsprechenden Anordnungen in dem Ausgangskörper, aus dem sie entstanden („Gedächtnis der Materie“) bedingt sind. Eine Variante dieser Auffassung wäre es, wenn man annimmt, daß das Ausgangsprodukt in dem Abbauprodukt Kristallkeime hinterläßt, welche der Rückbildung des ersteren Stoffes förderlich sind. Hier könnte die rasche Rückbildung des Bayerits aus dem aus Bayerit entstandenen Oxyd als Stütze herangezogen werden. Da diese Art von Fragen zwar einer experimentellen Entscheidung zugänglich ist, die vorliegenden Versuche hierzu aber nicht auslangen, begnügen wir uns mit der Andeutung dieser Problemstellung.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung in der 66. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, derzeit im Druck.

## 6. Versuche mit Diaspor als Ausgangsprodukt

Als Ausgangsmaterial für diese Versuchsreihen wurde ein Mineral Diaspor aus den Schmirgelgruben in Kossvitvod (Ural) benützt. Seine Identität wurde auch auf röntgenspektroskopischem Wege bestimmt. Der Glühverlust betrug 14,45% (theoretisch berechnet sich für  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  15,02%).

Die isobare Entwässerungskurve des Diaspors ist nach HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN (l. c.) in der Fig. 2 mit der Bezeichnung  $\rightarrow$  eingetragen. Die Entwässerung des von uns weiter untersuchten Präparates erfolgte so, daß unser fein zerriebener Diaspor ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

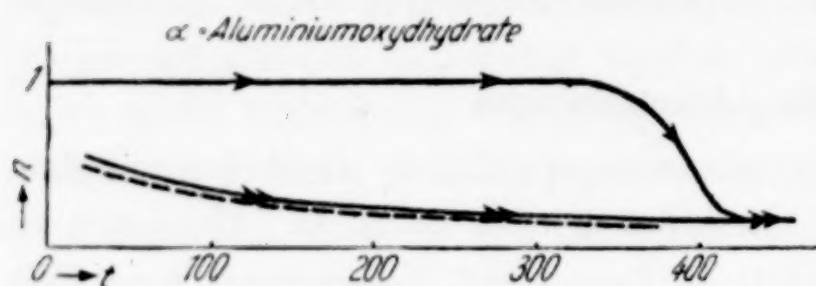


Fig. 2

zeichnung  $\rightarrow$  eingetragen. Die Entwässerung des von uns weiter untersuchten Präparates erfolgte so, daß unser fein zerriebener Diaspor ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

$0,955\text{H}_2\text{O}$ ) im HANS MEYER'schen Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd während 2 Stunden auf  $450^\circ$  angeheizt und während weiterer 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde, worauf der Bodenkörper die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,333\text{H}_2\text{O}$  angenommen hatte; hierauf wurde die Temperatur während 7 Stunden auf  $450^\circ$  gehalten, wobei die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,225\text{H}_2\text{O}$  resultierte; schließlich wurde die Temperatur während 5 Stunden auf  $485^\circ$  gehalten, wobei sich die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,094\text{H}_2\text{O}$  ergab. Mit diesem letzteren Entwässerungsprodukt, dessen Debyeogramm neben einer allgemeinen Schwärzung schon sieben deutliche Linien des  $\alpha$ -Aluminiumoxyds (= Korund) zeigte, wurde

die Wiederbewässerung durchgeführt, indem das Präparat bei Zimmertemperatur in einem gewöhnlichen Exsikkator über 5%iger Schwefelsäure lagerte. Die Menge des angelagerten Wassers betrug am

0.	5.	9.	11.	18.	26.	30.	32.	Tage
0,094	0,493	0,499	0,511	0,537	0,547	0,549	0,542	Mole $\text{H}_2\text{O}$

pro 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Präparat wurde nach jeder Wägung umgeschüttelt. Das Debyeogramm dieses Bewässerungsproduktes  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,542\text{H}_2\text{O}$  zeigt die gleichen Linien des  $\alpha$ -Aluminiumoxyds wie das wasserfreie Präparat, nur ist die Intensität derselben gegen früher abgeschwächt. Irgendwelche Linien des Diaspors sind überhaupt nicht vorhanden. Dies ist beachtenswert, da die bei der Wiederbewässerung aufgenommene Wassermenge ausreichen würde, um



mehr als die Hälfte des Aluminiumoxyds in Diaspor zurückzuverwandeln. Mit diesem röntgenspektroskopischen Befund stehen im Einklang die Beobachtungen über

die isobare Wiederentwässerung. Wird diese sofort nach der Wiederbewässerung durchgeführt, so ergibt sich die in der Fig. 2 mit  $\rightarrow\rightarrow$  — bezeichnete Kurve. Sie zeigt den typischen kontinuierlichen Abfall, wie er den vorwiegend amorphen Hydrogelen eigen ist. Die Entwässerung des Diaspors geht also ähnlich derjenigen des Böhmits weitgehend irreversibel vor sich. Immerhin ersieht man, daß auch ein  $\alpha$ -Aluminiumoxyd beachtenswerte Mengen Wasser wieder anzulagern vermag. Es resultiert hierbei allerdings kein Diaspor, sondern die Art der Wasserbindung zeigt die gleichen Merkmale, wie wir sie bei den amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydraten (vgl. Abschnitt 2) kennengelernt haben. Wir halten uns daher für berechtigt, die Wiederbewässerungsprodukte eines entwässerten Diaspors als vorwiegend amorphe  $\alpha$ -Aluminiumoxydhydrate zu bezeichnen und sie somit auch in Parallele zu setzen zu den in der Kälte aus wäßrigen Lösungen entstandenen Tonerdefällungen der  $\gamma$ -Reihe (Abschnitt 2). Wird das Produkt der Wiederbewässerung ( $= \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,542 \text{H}_2\text{O}$ ) nicht sofort der isobaren Entwässerung unterworfen, sondern läßt man es in Glasröhrchen eingeschmolzen zunächst eine Woche bei  $20^\circ$ , hierauf eine weitere Woche bei  $50^\circ$  und schließlich eine weitere Woche bei  $100^\circ$  lagern, so verringert sich der Wassergehalt des Bodenkörpers auf den Betrag  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,481 \text{H}_2\text{O}$ . Während dieser Alterung verstärken sich im Debyeogramm die Linien des  $\alpha$ -Aluminiumoxyds und ihre Zahl steigt auf 10. Die isobare Entwässerungskurve dieses gealterten Präparates (in der Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet) zeigt eine Verminderung und Lockerung der Wasserbindung. Während also die Alterung der amorphen  $\gamma$ -Aluminiumoxydhydrate in einer Umwandlung zu kristallisierten Oxydhydraten besteht, beschreiten die (vorwiegend) amorphen  $\alpha$ -Aluminiumoxydhydrate einen Alterungsweg, der zunächst in einer Bildung von kristallisiertem  $\alpha$ -Aluminiumoxyd, unter gleichzeitiger Lockerung und Ausstoßung des Wassers besteht. Eine künstliche Darstellung des Diaspors ist trotz zahlreicher Versuche (auch in unserem Institut) bis jetzt nicht gelungen; die obige Sachlage läßt auch den Weg einer Synthese durch Addition von Wasser an (aktives)  $\alpha$ -Aluminiumoxyd, zumindest unter gewöhnlichen Umständen als wenig aussichtsreich erscheinen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Über die röntgenspektroskopische Untersuchung der Entwässerung von Diaspor vgl. M. DEFLANDRE, Bull. Soc. franç. Minéral 55 (1932), 140—165.

7. Über die thermodynamischen Beziehungen zwischen den experimentell beobachteten und den aus thermochemischen Daten berechneten Gleichgewichtsdrucken in Systemen  $XY_{\text{fest}} \rightleftharpoons X_{\text{fest}} + Y_{\text{gasförmig}}$

Die Frage nach diesen Beziehungen hat in der letzten Zeit erneutes Interesse gefunden.<sup>1)</sup> Wir wollen im Nachfolgenden die allgemeine Problematik lediglich vom Standpunkt der klassischen Thermodynamik behandeln und die tiefer eindringende, aber den Meinungsverschiedenheiten zugänglichere molekular-kinetische und struktur-chemische Betrachtungsweise einem späteren Zeitpunkt vorbehalten.

Die bei diesen Systemen beobachteten Gleichgewichtsdrucke stimmen mit dem aus den thermochemischen und thermischen Messungen berechneten Gleichgewichtsdrucken meist nicht überein.<sup>2)</sup> Die Ursache solcher Unstimmigkeiten liegt darin, daß während der (tensimetrisch verfolgten) Zersetzungsvorgänge im Bodenkörper aktivierte Zustände auftreten. Diese aktivierten Zustände können viel höhere Energieinhalte besitzen, als sie den, den thermochemischen Messungen zugrunde liegenden stabilen Zuständen zukommen und brauchen trotzdem innerhalb der Beobachtungsdauer keine merklichen Veränderungen zu erleiden. Der beobachtete, praktisch sich nicht mehr ändernde Druck steht dann im Gleichgewicht mit dem aktiven (d. h. noch nicht zu Ende gealterten) Bodenkörper.

Nach langen Beobachtungszeiten, welche zum Verschwinden aller Arten von Aktivitäten auslangen, müssen die gemessenen konstanten Drucke gleich den aus den thermochemischen Daten errechneten werden.<sup>3)</sup> Wir wollen diesen Druck den „Endwert“ des Gleichgewichtsdruckes ( $= P$ ) nennen. Der Endwert ist somit derjenige Gasdruck, den man über die beiden, an der Reaktion beteiligten festen, stabilen, miteinander nicht in Berührung stehenden Phasen legen muß, damit in dem Bodenkörper auch nach sehr langen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. R. FRICKE u. H. SEVERIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 287; K. FISCHBECK u. K. SCHNAIDT, Z. Elektrochem. **38** (1932), 199 und die in diesen beiden Arbeiten zitierte Literatur. Ferner J. ZAWADZKI u. S. BRETSZNAJDER, Z. phys. Chem. Abt. B. **22** (1933), 60—96.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. das von CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36** (1930), 450 diesbezüglich gesammelte Material.

<sup>3)</sup> Hierbei ist angenommen, daß die sorptiven Anlagerungen des Gases an der Oberfläche vernachlässigt werden können. Ist diese Vernachlässigung unzulässig, so wäre nur eine Übereinstimmung mit den thermochemischen Daten erreichbar, wenn die letzteren Messungen mit den an der Oberfläche entsprechend mit der Gaskomponente beladenen Präparaten ausgeführt wären. Vgl. hierzu die Ausführungen bei K. FISCHBECK u. K. SCHNAIDT, l. c.



Zeiten keinerlei Veränderungen vor sich gehen. Ein solches Gleichgewicht, bei welchem zwischen den beiden festen Phasen keine Berührungsstellen bestehen, kann man sich auf dem Wege über die Gasphase vermittelt denken; denn in der Gasphase muß auch ein geringer Partialdruck der  $XY$ - und  $X$ -Moleküle und deren gegenseitige Gleichgewichtseinstellung angenommen werden. Die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Zeiten und manchmal auch die Dauer geologischer Epochen langen in manchen Fällen nicht zur Einstellung auf den Endwert des Gleichgewichtsdruckes aus. Für das System  $Al_2O_3/H_2O$  hat sich R. FRICKE und H. SEVERIN (l. c.) bemüht, Endwerte des Gleichgewichtsdruckes experimentell zu beobachten.

Im Gegensatz zu dem Endwert des Gleichgewichtsdruckes wollen wir die zeitlich vorangehenden Gleichgewichtseinstellungen als „Zwischenwerte“ des Gleichgewichtsdruckes ( $= p$ ) bezeichnen. Die Einführung dieses Begriffes ist dort notwendig, wo die festen Phasen sich nach erfolgter Gasabspaltung (bzw. Gasaufnahme) noch in thermodynamisch irreversibler Weise verändern („altern“). Man muß dann unterscheiden, einerseits zwischen dem Vorgang der Gasabspaltung (bzw. Gasaufnahme), welcher der Einstellung desjenigen Gleichgewichtswertes zustrebt, der thermodynamisch dem jeweiligen Aktivitätszustand des Bodenkörpers entspricht und andererseits dem Vorgang der Alterung im Bodenkörper, der dauernd den von dem System angestrebten Gleichgewichtswert verschiebt. Jedem der Zustände, welche der Bodenkörper auf seinem Alterungsweg durchschreitet, entspricht also ein eindeutig definierter Gleichgewichtsdruck ( $=$  „Zwischenwerte“). Erfolgt die Einstellung auf diese Zwischenwerte rasch, verlaufen hingegen die Alterungsvorgänge innerhalb des Bodenkörpers vergleichsweise sehr langsam, so werden sehr bald Zwischenwerte der Gleichgewichtseinstellung beobachtet und die hierauf noch beobachteten Druckveränderungen unterrichten über den weiteren Verlauf der Alterungsvorgänge. Jedem so definierten Zwischenwerte kann ebenso wie dem Endwerte die thermodynamische Reversibilität und somit auch die Anwendbarkeit der thermodynamischen Sätze zukommen; Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Relationen ist es, daß man mit dem beobachteten Zwischenwert des Gleichgewichtsdruckes auch die thermochemischen Daten des zugehörigen Bodenkörpers in Beziehung setzt. Von besonderem Wert für die Kenntnis eines Systems ist die Feststellung derjenigen Zwischenwerte des Gleichgewichtes, welche sich mit der

Zeit nur wenig oder praktisch vielleicht gar nicht ändern. Die diesen Gleichgewichten entsprechenden Zustände des Bodenkörpers sind es, denen man häufig im Laboratorium begegnet.

Eine charakteristische Größe des Systems ist der Gleichgewichtsdruck, der den aktiven Zuständen entspricht, welche sofort nach erfolgter Dissoziation vorliegen. Wir wollen diesen Gleichgewichtsdruck als den „Anfangswert“ des Gleichgewichtsdruckes ( $= p_0$ ) bezeichnen. Prinzipiell ist seine Feststellung nur durch Extrapolation der Zwischenwerte auf den Zeitpunkt des Zersetzungsbeginnes durchführbar. Praktisch werden viele Gleichgewichtsbeobachtungen innerhalb der Systeme Metalloxyd/Wasser diesem Anfangswert nahekommen. Dies dürfte auch für die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Gleichgewichtswerte zutreffen.

Die Abweichungen, welche der Bodenkörper im Vergleich zu dem stabilen Zustand zeigt, wird man zweckmäßigerweise in zwei Gruppen teilen: 1. In solche Abweichungen, welche in aktiven Zuständen der gesamten Aggregate (amorphe oder fein disperse Zustände, Kristallaggregate mit gestörtem Kristallgitter, instabile Modifikationen u. a.) bestehen und 2. solche Abweichungen, welche ihre Ursache in der Ausbildung von individuell charakterisierten Kraftfeldern an den molekular ineinander verzahnten Berührungsstellen der beiden festen Phasen („Phasengrenzflächen“) haben. — Die uns hier interessierenden Merkmale dieser letzteren aktivierten Zustände sind die folgenden: Diese aktivierten Zustände in den Phasengrenzflächen haben im Gleichgewichtszustand oft eine sehr lange Lebensdauer, wenn sie auch schließlich einmal den Rekristallisationen der einzelnen festen Phasen zum Opfer fallen müssen; im allgemeinen ist es nur ein außerordentlich kleiner Bruchteil der gesamten, im Bodenkörper enthaltenen Moleküle, die auf diese Weise gleichzeitig aktiviert sind. Für die auf die Bestimmung der Energieunterschiede gerichteten thermochemischen Methoden (z. B. durch Bestimmung der einzelnen Auflösungswärmen der an der Reaktion beteiligten festen Stoffe) tritt diese Art der Aktivierung weder praktisch noch theoretisch in Erscheinung; für die Größe der beobachteten Gleichgewichtsdrucke ist diese Art der Aktivierung hingegen von entscheidendem Einfluß und man kann annehmen, daß der größte Teil der in der Literatur angegebenen Zersetzungsdrucke (namentlich solcher, welche nicht bei zu hohen Temperaturen beobachtet wurden) Gleichgewichte sind, an denen die an den Phasengrenzflächen liegenden Moleküle wesentlich beteiligt sind.



Wir betrachten ein Zwischengleichgewicht, bei welchem die Phase  $XY$  im aktivierten Zustand, die Phase  $X$  hingegen im stabilen Zustand vorliegt. Ist der zugehörige Zwischenwert des Gleichgewichtsdruckes  $= p_1$  und der Mehrgehalt an freier Energie, den 1 Mol des aktivierten Stoffes  $XY$  im Vergleich zu 1 Mol des stabilen Stoffes  $X$  hat<sup>1)</sup>  $= A_1$  und kommt diesem System der Endwert des Gleichgewichtsdruckes  $= P$  zu, so besteht die Relation

$$A_1 = R T \ln (p_1/P) \quad (1a)$$

Wenn bei einem solchen System nun umgekehrt die Phase  $XY$  im stabilen Zustand vorliegt, die Phase  $X$  hingegen um den freien Energiebetrag  $A_2$  aktiviert ist, und wenn diesem Zustand der Zwischenwert des Gleichgewichtsdruckes  $= p_2$  zukommt, so gilt in analoger Weise

$$A_2 = -R T \ln (p_2/P) \quad (1b)$$

und somit

$$A_1 - A_2 \text{ (algebraische Summe)} = R T \ln (p_1 p_2 / P^2) = R T \ln (p/P) \quad (2a)$$

und

$$p = \frac{p_1 p_2}{P}, \quad (2b)$$

wobei mit  $p$  der Gleichgewichtsdruck zwischen beiden festen Phasen im aktivierten Zustand bezeichnet ist.

Die Anwendung und die Bedeutung dieser Beziehungen ist prinzipiell einfach, wenn innerhalb einer jeden festen Phase der aktivierte Zustand in einer völlig gleichmäßigen homogenen Verteilung vorliegt, also auch keine Aktivierungen durch Berührungstellen der beiden festen Phasen vorhanden sind.

Ein solcher Fall dürfte mit weitgehender Näherung verwirklicht sein, wenn über stabil kristallisiertem Zinkhydroxyd, das sich ohne Berührung neben dem daraus entstandenen aktiven Zinkoxyd ( $B$ ) von R. FRICKE und B. WULLHORST<sup>3)</sup> befindet, der diesem Bodenkörper zugehörige Wasserdampf-Gleichgewichtsdruck lagert. Es ist  $A_2 = 900 \text{ cal}$  bei  $T = 312^\circ$ <sup>4)</sup> und  $P = 52 \text{ mm}$ <sup>5)</sup>, wodurch nach obiger Gleichung (1b) das  $p_2$  mit 12,2 mm festgelegt ist.

<sup>1)</sup> Wir haben diese Größe früher (Aktive Oxyde, 16. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), S. 180, Fußnote 2) als „thermodynamische Aktivität“ bezeichnet.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu: Aktive Oxyde, 13. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chemie **41** (1928), 1035.

<sup>3)</sup> R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 133.

<sup>4)</sup> Aktive Oxyde, 63. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 373, Fig. 1.

<sup>5)</sup> Ebenda, S. 374, Fig. 2. — Nachträglich sei darauf hingewiesen, daß die von HÜTTIG u. MÖLDNER (l. c.) errechneten Affinitäten für die Bildung des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sehr gut übereinstimmen mit den Angaben von H. G. DIETRICH u. J. JOHNSTON, Journ. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1419—1431, die diese Autoren auf Grund von Löslichkeitsversuchen machen.

Trifft die homogene Verteilung des aktiven Zustandes nicht zu, so behalten zwar die obigen Relationen ihre Gültigkeit, aber es ist vorher  $A_1$  und  $A_2$  unter Zugrundelegung der Aktivitätsverteilung zu berechnen. Gibt es in jeder festen Phase nur sehr aktive Moleküle (z. B. in den Phasengrenzflächen) und sehr inaktive Moleküle, so bedeutet  $p_1$  und  $p_2$  (und dementsprechend auch  $p$ ) diejenigen Drucke, welche der Aktivität derjenigen Anteile der Phase  $XY$  bzw.  $X$  entsprechen, welche innerhalb ihrer Phase die große Aktivität besitzen. Die Werte  $A_1$  und  $A_2$  beziehen sich dann auf 1 Mol der durch die große Aktivität gekennzeichneten Anteile.

Eine solche ungleichmäßige Verteilung der Aktivität, wie sie in diesem Absatz betrachtet wird, wird wohl bei den im Abbau entstandenen Oxyden meist dann in größerem Ausmaße vorliegen, wenn sie durch einen raschen, bei nicht zu hohen Temperaturen verlaufenden Zersetzungsprozeß entstanden sind. E. ROSENKRANZ<sup>1)</sup> hat die Annahme gemacht, daß die Abnahme der Aktivität mit der Zeit (= Alterung) innerhalb einer festen Phase nach einer  $e$ -Potenz abklingt (zu Beginn rasch, später langsam, asymptotische Annäherung an den stabilen Zustand); dies bedeutet auch eine Aussage über die Aktivitätsverteilung zu einem gegebenen Zeitpunkt, wenn auch noch die Zeiten bekannt sind, in denen die einzelnen Anteile der Phasen entstanden sind (z. B. für ein durch Abbau entstandenes Oxyd die Kurve der Zerfallsgeschwindigkeiten).<sup>2)</sup> E. ROSENKRANZ und H. KITTEL haben auch beobachtet, daß die magnetische Suszeptibilität eines aktiven Eisenoxys nach einer  $e$ -Potenz mit der Zeit gegen den Normalwert des stabilen Eisenoxys abklingt (bisher unveröffentlicht). — Da bei einer Zersetzung (Abbau), die mit kleinen Einwaagen und großen Räumen für die Gasphase vor sich gegangen ist, die Alterung des Abbauproduktes — insofern man Bodenkörper gleicher analytischer Gesamtzusammensetzung betrachtet — weniger weit fortgeschritten sein wird als bei einer Anordnung mit großer Einwaage und kleinem Raum für die Gasphase, sind für den ersteren Fall kleinere Zwischenwerte des Gleichgewichtsdruckes möglich als im letzteren Fall.<sup>3)</sup> Es ist denkbar, daß ein diesbezüglich syste-

<sup>1)</sup> 47. Mitteilung: E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem. Abt. B **14** (1931), 408.

<sup>2)</sup> Vgl. diesbezüglich z. B. 54. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. phys. Chem. Abt. B **19** (1932), 1.

<sup>3)</sup> Vielleicht sind die Beobachtungen von R. FRICKE u. H. SEVERIN, l. c., S. 297 u. a. O. über die Abhängigkeit des beobachteten Gleichgewichtsdruckes von dem Volumen der Gasphase in diesem Sinne zu deuten.



matisch gesammeltes Beobachtungsmaterial Auskünfte über den Alterungsverlauf geben kann.

Eine prinzipiell hiervon verschiedene, aber gleichfalls inhomogen verteilte Aktivierung erfahren die in den Grenzflächen (Grenzräumen) der festen Phasen liegenden Moleküle. Im Gegensatz zu der vorhin besprochenen Aktivität ist diese durch das Kraftfeld der benachbarten Phase bedingt, so daß sie ohne diese nicht denkbar ist. Diese Moleküle haben die von der Reaktionsgleichung angegebene Reaktion noch nicht vollendet. CH. SLONIM<sup>1)</sup> hat die Aktivierung in den Phasengrenzflächen und ihre Bedeutung für die beobachteten Gleichgewichtsdrucke behandelt und eine nahe Beziehung zwischen diesem Gebiet und der von H. S. TAYLOR, G. M. SCHWAB, E. PIETSCH u. a. festgestellten katalytischen Aktivität der Phasengrenzflächen hergestellt.<sup>2)</sup> Diese Aktivität in den Phasengrenzflächen muß größer sein als die Aktivitäten, welche die übrigen Teile der Phasen aufweisen, da die letzteren durch freiwillig verlaufende Vorgänge aus den ersteren entstanden sind oder zumindest entstanden gedacht werden können. Entsprechend den Darlegungen des vorigen Absatzes sind es also die Aktivitäten der in den Phasengrenzflächen liegenden Moleküle, welche den zugehörigen Gleichgewichtsdruck bestimmen. Auf diese Art der Aktivierung im Entstehungszustand bezieht sich der Anfangswert der Druckeinstellung. Dieser Anfangswert ist gleich dem Endwert, wenn in der Phasengrenzfläche die Moleküle der Phase XY mit dem gleichen Betrage aktiviert sind, wie diejenigen der Phase X. Der Übergang vom Anfangswert zum Endwert ist bedingt durch das Verschwinden der innigen Verzahnungen und Berührungen der beiden festen Phasen untereinander, als Folge der Rekristallisationserscheinungen. Dies ist bei niederen Temperaturen meist ein sehr langsam verlaufender Vorgang. In den tensimetrischen Anordnungen geht er in thermodynamisch irreversibler Weise vor sich.

Ein abgebauter Stoff kann nur dann unter Aufbringung derjenigen Arbeitsleistung, welche bei dem Abbau im Maximum gewinnbar gewesen wäre, in das ursprüngliche Ausgangsprodukt zurückgewandelt werden (vollkommen thermodynamische Reversibilität), wenn der Bodenkörper keine Alterungsvorgänge mitmachte. Haben solche Alterungen stattgefunden, so ist zur Wiederherstellung des Ausgangsproduktes zumindest ein solcher Mehraufwand an Arbeit

<sup>1)</sup> CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36** (1930), 439.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu auch 45. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **37** (1931), 631.

erforderlich, als der durch das Altern gegebene Verlust des Bodenkörpers an freier Aktivität beträgt. Über diesen Mehraufwand kann der Vergleich der Abbau- mit der Aufbaukurve Auskunft geben. Ein Beispiel für einen im Tensimeter weitgehend thermodynamisch irreversibel verlaufenden Vorgang ist die Zersetzung des Diaspors. Man kann hier recht wohl zu Beobachtungen über Zersetzungsdrucke (Einstellungen von unten), jedoch niemals zur Beobachtung von Bildungsdrucken (Einstellung von oben) gelangen. Ein derartiges Verhalten setzt voraus, daß die in den Phasengrenzflächen enthaltenen und somit an der Ausbildung des Zersetzungsdruckes beteiligten Moleküle der im Abbau entstandenen Phase ( $-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei dem Verlassen der Phasengrenzfläche einen großen Teil ihrer Aktivität als Wärme abgeben. (Diskontinuierlicher Schritt in der Alterung.)

**Prag,** *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1933.



## Die Gleichgewichte in gesättigten Lösungen von $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$ bei $25^\circ \text{C}$

Von I. KRITSCHESKY und E. GOLDMANN

Für eine zweckmäßige Reinigung des  $\text{KNO}_3$  von  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , welche gewöhnlich als Verunreinigungen bei der Gewinnung von Salpeter aus Pottasche auftreten, benötigt man vollständige Daten über die Gleichgewichte in gesättigten Lösungen des Vierkomponentensystems  $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$  bei der Temperatur der Kristallisation des  $\text{KNO}_3$ ,  $25-30^\circ \text{C}$ .

Da in der Literatur Angaben über die gemeinsame Löslichkeit der drei Salze fehlen, haben wir die nötigen Messungen vorgenommen.

Als Reagenzien benutzten wir chemisch reine, umkristallisierte Salze und destilliertes Wasser.

Für die Löslichkeitsbestimmung wurden Einwaagen der Salze mit der entsprechenden Menge von destilliertem Wasser in ein Kölbchen von  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt gegeben. Das Kölbchen wurde mit einem Gummistopfen dicht verschlossen und der Hals des Kölbchens sorgfältig mit Pergamentpapier umwickelt. Dann befestigte man das Kölbchen an einer Rührvorrichtung in einem großen Wasserthermostat und schüttelte ununterbrochen während einiger Stunden. Der Thermostat wurde mit Hilfe eines Gasbrenners geheizt. Die Temperatur konnte mittels eines Thermoregulators bis  $\pm 0,05^\circ$  konstant gehalten werden. Nach Erreichung des Gleichgewichtes wurde das Umrühren unterbrochen und nach dem Absetzen des Niederschlags die klare Lösung durch ein Seidenfilter in das Pyknometer, das sich in demselben Thermostat befand, übergeführt. Die Analyse der Lösung geschah nach den üblichen Methoden, wobei  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt wurden.  $\text{Cl}^-$  wurde nach VOLLHARDT,  $\text{SO}_4^{--}$  gravimetrisch durch Fällung mit Bariumchlorid (nach vorübergehender Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure) und  $\text{NO}_3^-$  durch Reduktion mit DEVARD'scher Legierung und Abtreiben des Ammoniaks nach KJELDAHL.

Zur Kontrolle ermittelten wir noch die Gesamtmenge der Salze durch Eindampfen einer aliquoten Menge der Lösung in einer Platinschale.

Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden mindestens zweimal wiederholt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei 25° C

Bodenkörper	Zusammensetzung der flüssigen Phase in Gramm pro 100,0 g H <sub>2</sub> O		
	KNO <sub>3</sub>	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
KNO <sub>3</sub> + KCl . . . . .	23,84	35,23	0,70
KNO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	29,77	12,57	2,66
KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	12,48	35,82	1,45
KNO <sub>3</sub> + KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	21,63	31,22	1,38

**Moskau,** Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Stickstoff,  
Salzabteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1933.



## Atom-, Schmelz- und Umwandlungswärmen von Gallium, Indium und Thallium

Von W. A. ROTH, INGRID MEYER und HANS ZEUMER

Es wird an den jetzt ziemlich leicht in reinem Zustand zugänglichen Metallen der 3. Nebengruppe (Ga, In, Tl) geprüft, ob  $Q/T$ , wie vielfach angenommen wird, konstant ist. Das ist nicht der Fall. — Die Schmelzpunkte, spezifischen Wärmen der Metalle werden dabei neu bestimmt.

Gallium, Indium und Thallium sind jetzt dank der Bemühungen der Vereinigten Chemischen Fabriken in Leopoldshall und der Gewerkschaft Sachtleben in zum Teil sehr reinem Zustande erhältlich, Gallium (wie Rhenium) aus Mansfelder Rückständen, Indium und Thallium aus Meggener Kies. Beiden Firmen danken wir auch an dieser Stelle, daß sie uns genügend Material für unsere Untersuchungen leihweise zur Verfügung gestellt haben.

Es kam uns darauf an, die von verschiedenen Seiten aufgestellte Formel: atomare Schmelzwärme in  $\text{cal}_{15}$ : absolute Schmelztemperatur = konst., also die Analogie zu der auch thermodynamisch gestützten TROUTON'schen Regel an einer Gruppe bzw. an einer Nebengruppe des periodischen Systems nachzuprüfen. Wirklich genau bestimmte Schmelzwärmen von Metallen liegen weniger vor, als man gemeinhin denkt. Auch bei Metallen mit bequem liegendem Schmelzpunkt wie Thallium schwanken die Literaturwerte im Verhältnis 1 : 2 (vgl. S. 318).

### 1. Meßmethodik

Läßt sich ein Stoff bis auf die Kalorimetertemperatur unterkühlen, so kann man durch Aufhebung der Unterkühlung die Erstarrungswärme messen und mit Hilfe der spezifischen Wärmen der festen und der flüssigen Substanz auf die Erstarrungswärme beim Schmelzpunkt umrechnen. Dieser Weg ist auffallenderweise, wie schon BERTHELOT<sup>1)</sup> beobachtete, beim Gallium gangbar. Von einem anderen Metall ist uns eine merkliche Unterkühlungsfähigkeit nicht bekannt.

<sup>1)</sup> M. BERTHELOT, Compt. rend. 86 (1878), 786.

Sonst ist der übliche Weg einzuschlagen: der Wärmeinhalt von 1 g Metall zwischen der Ausgangstemperatur und der (als konstant angenommenen) Kalorimetertemperatur wird in einem größeren Bereiche gemessen und daraus die spezifische Wärme des festen und des flüssigen Metalls, die Schmelzwärme und (beim Thallium) die Umwandlungswärme abgeleitet. Nahe oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur bzw. Umwandlungstemperatur häuft man die Einzelbeobachtungen. Ist die Endtemperatur des Kalorimeters nicht konstant, so muß der Wärmeinhalt auf eine bequem gelegene Endtemperatur umgerechnet werden. Graphische Interpolation bei den Sprungpunkten ist ungenauer als die Berechnung: Schmelzwärme = gesamter Wärmeinhalt — Wärmeinhalt des festen + des flüssigen (entsprechend bei der Umwandlungswärme).

Wo das feste Metall nicht direkt in das Kalorimeter eingebracht werden konnte (vgl. Indium), schlossen wir 15—35 g in dünnwandige, fest verschraubte Ampullen aus Siemens-Martin-Stahl ein; dessen spezifische Wärme sorgfältig an einem massiven Stück bestimmt wurde. Bis 350° ändert sich seine spezifische Wärme ganz linear; z. B. war  $\bar{c} = 0,1100 + 0,000047 \cdot (t - 20^\circ)$ . (Unsicherheit etwa 0,0001).

Wir benutzten zwei Größen von Metallkalorimetern (Wasserwert etwa 250 und 555 cal pro Gramm), die durch Luft- und Wassermäntel gut geschützt waren. Die „spezifische Gangänderung“ pro Ableseintervall (=  $\frac{1}{2}$  Minute) waren 0,0040 und 0,0020.

Bis 50° wurde die Ausgangstemperatur mit einem, von der P.T.R. geeichten, in  $\frac{1}{10}^\circ$  geteilten Thermometer gemessen. Die Korrektur für den herausragenden Faden wurde klein gehalten, der Nullpunktsfehler, der im Laufe von 30 Jahren auf 0,15° gestiegen war, wurde sorgfältig bestimmt. Oberhalb von 100° maßen wir die Temperatur mit Hilfe von vier Kupfer-Konstantanthermoelementen, die (mit Glasröhrchen isoliert) in ein unten geschlossenes dickwandiges Kupfergefäß tauchten; dieses stand in einem sorgfältig konstant gehaltenen elektrischen Ofen und nahm die Ampullen auf. Die Ampullen wurden, um Wärmeverluste beim „Umsteigen“ klein zu halten, stets mit einem dickwandigen Glasrohr aus dem Ofen genommen und aus diesem schnell in das Kalorimeter versenkt. Die Thermoelemente wurden bei 100°, dem Schmelzpunkt von Zinn und von Cadmium geeicht; die kalten Lötstellen befanden sich stets in Eis. Die EMK wurde gegen einen geeichten Weston mit einem Präzisionsrheostaten von WOLFF-Berlin und einem Zeigergalvanometer



gemessen, das noch  $6 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}$  zu schätzen gestattete. Es wurde gegen 70000, 80000 und 90000  $\Omega$  gestöpselt. Die Temperatur wurde nach der Formel berechnet:  $t = 62,35 \cdot v - 3,1722 \cdot v^2 + 0,1745 \cdot v^3$ , wo  $v$  die EMK in hundertstel Volt angibt.

Da die Temperaturänderungen der Kalorimeter meist klein waren, kam unser bestes BECKMANN-Thermometer von C. RICHTER, Berlin zur Verwendung, das kaum Kaliberfehler hat und  $0,0005^\circ$  ganz sicher zu schätzen erlaubt.

War die Ausgangstemperatur  $0^\circ$ , so wurden in das Glasschutzrohr kleine Nöpfe mit Phosphorpentoxyd gesiegelt, um jede Kondensation von Wasserdampf zu verhindern.

War die Ausgangstemperatur höher als  $100^\circ$ , so wurde die Ampulle nicht direkt in das Kalorimeterwasser eingetragen, sondern kühlte in einem dünnwandigen Kupferrohr vor, das ganz in das Kalorimeterwasser eintauchte; als obere Verlängerung wurde ein durch den Kalorimeterkorken ragendes Glasrohr angesiegelt (das sofort nach Einbringen der Substanz wieder verschlossen wurde); unten war an einen kleinen Flansch ein Mikroskopdeckglas angesiegelt, das je nach der Höhe der Ausgangstemperatur nach 1 bis 3 Minuten durch leichtes Anheben der Ampulle zertrümmert wurde. Diese einfache Vorrichtung arbeitete mindestens so zuverlässig und bequem wie die komplizierten, die von anderen Autoren angegeben sind, wobei allerdings zu bemerken ist, daß unsere höchste Temperatur etwa  $355^\circ$  war.

Wir eichten unser Kalorimeter absichtlich nicht wie sonst elektrisch, sondern, um die methodischen Fehler zu verkleinern, durch Eintragen von Metallstücken oder mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Ampullen von genau bekannten spezifischen Wärmen. So fanden wir den Wasserwert unseres ersten Kalorimeters (ohne jenes Kupferrohr) mit einer wassergefüllten Stahllampulle zu  $249,3 \pm 0,5$ , mit einer mit Quecksilber gefüllten Glasampulle zu  $249,4 \pm 0,4 \text{ cal pro Grad}$ . Nach Einsetzung des Kupferrohres ergab sich mit Silber  $250,4 \pm 0,1$ , mit Kupfer  $250,5 \pm 0,5$ , mit Stahl + Quecksilber  $250,6 \pm 1,3$ . Ähnlich bei dem letzten, doppelt so großen Kalorimeter mit mechanischer Rührung (Wasserwert  $555,2 \pm 0,7 \text{ cal pro Grad}$ ). Wo wir für die gleiche Substanz mehrere Kalorimeter benutzten, gingen die Resultate gut zusammen.

## 2. Gallium

Für Gallium liegen verhältnismäßig viel thermische Daten vor, da dies in vielen Beziehungen abnorme Metall zur Untersuchung

reizte. Allerdings mußte vielfach mit sehr kleinen Mengen gearbeitet werden.

BERTHELOT<sup>1)</sup> maß 1878 die spezifischen Wärmen des festen und des flüssigen Metalls, sowie die Erstarrungswärme. Erstere Zahlen sind zu niedrig ausgefallen, letztere stimmt mit anderen Angaben gut überein. RICHARDS und BOYER<sup>2)</sup> leiteten die Schmelzwärme nach CLAPEYRON-CLAUSIUS aus  $dT/dp$  und den Volumina des festen und flüssigen Metalls ab. Ihre Bemerkung, daß diese Methode sicherer und bequemer wäre als eine direkte kalorimetrische Bestimmung bei etwa 30°, können wir nicht unterschreiben. Auch RICHARDS-BOYER's Wert unterscheidet sich nur wenig von unserem Resultat. In neuester Zeit maßen CLUSIUS und HARTECK<sup>3)</sup> die wahren Atomwärmen zwischen 15 und 200° K. Unsere Zahlen schließen sich ihrer Kurve befriedigend an, wenn man graphisch oder sicherer nach der neuerdings mit Recht vorgeschlagenen Formel:  $C = a + b \cdot T - c/T^2$  rechnet.

Mehrmals gelang es uns, das flüssige Metall zu unterkühlen, seine spezifische Wärme und anschließend die Erstarrungswärme zu messen. Außerdem bestimmten wir die spezifische Wärme des festen Metalls zwischen 0 und 25° in zwei Etappen, ferner den Wärmeinhalt von Gallium zwischen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes und Zimmertemperatur, wobei wir zweimal von Temperaturen dicht über dem Schmelzpunkt ausgingen, so daß die spezifische Wärme des flüssigen Metalls kaum in die Rechnung einging. Sämtliche Versuchsreihen geben fast den gleichen Wert für die wahre Schmelzwärme.

Da sich das Gallium abnormerweise beim Erstarren ausdehnt (beim Gebrauch von mit Gallium gefüllten Quarzthermometern wohl zu beachten!), konnte das Metall nicht in Glasampullen eingeschmolzen werden, sondern es wurden dünnwandige, fest verschraubbare Ampullen aus Siemens-Martin-Stahl benutzt, die sich gut bewährten. Beim Thallium waren ebenfalls Stahlgefäße angezeigt, da das flüssige Metall Glas etwas angreift.

Das Gallium war von den drei untersuchten Metallen das am wenigsten reine. Es schmolz nach direkter thermometrischer Bestimmung bei + 29,45°. Als wir Gallium aus einem Bade von 29,56° in das Kalorimeter brachten, ergab sich, daß es unvollständig ge-

<sup>1)</sup> M. BERTHELOT, Compt. rend. 86 (1878), 786.

<sup>2)</sup> TH. W. RICHARDS u. S. BOYER, Journ. Amer. chem. Soc. 43 (1921), 274.

<sup>3)</sup> K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. phys. Chem. A. 134 (1928), 243.



schmolzen war. Der Schmelzpunkt war also  $29,50 \pm 0,05^\circ$ , während ganz reines Metall nach RICHARDS und BOYER bei  $29,75^\circ$  schmilzt.

Nach der Schmelzwärme (19,15 cal/g) erniedrigt 1 g-Atom Fremdmetall in 1000 g Ga den Schmelzpunkt um  $9,53^\circ$ ; unser Metall enthielt also 0,026 g-Atome Fremdmetall in 1000 g. Die Verunreinigung war Zink (0,17%). Ein deutliches „Vorschmelzen“ machte sich von  $26^\circ$  an bemerkbar; bei dem wesentlich reineren Indium und Thallium trat diese Erscheinung kaum auf. Eine Korrektur der spezifischen und der Schmelzwärme für die kleine Menge Zink streift unsere Versuchsfehler: die Atomgewichte sind wenig verschieden, ebenso die Erstarrungswärmen.

Spezifische Wärme, mit 23,7 g bestimmt:  $0-16^\circ$   $0,0894 \pm 0,0004$ ,  $24,2-16^\circ$   $0,0926 \pm 0,0016$ ; die Unsicherheit ist hier größer, weil die Temperaturerhöhung für das Gallium nur  $0,07^\circ$  betrug. Das deutliche Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur ist reell und noch nicht auf „Vorschmelzen“ zurückzuführen. BERTHELOT fand zwischen  $12$  und  $23^\circ$   $0,079$ , weniger als CLUSIUS und HARTECK bei  $-73^\circ \text{C}$ ! Aus unseren beiden Bestimmungen folgt die Formel:  $\bar{c} = 0,0915 - 0,000136 \cdot (t - 16)$ ;  $C_p = 6,27_5 + 0,019 \cdot (t - 16)$ . Kombiniert man unsere Werte mit denen von CLUSIUS-HARTECK für höhere Temperaturen, so gibt die Formel  $C_p = 5,49_1 + 0,00314_7 \cdot T - 11644/T^2$  die Zahlen zwischen  $T = 100$  und  $293^\circ$  mit einer mittleren Abweichung von  $0,05$  wieder. Jedenfalls gilt das DULONG-PETIT'sche Gesetz im Gegensatz zu BERTHELOT's Befund für Ga bei Zimmertemperatur streng.  $C_v$  ist bei  $20^\circ \text{C}$  etwa  $6,1$ , also kaum höher als  $3 \cdot R$ .

Die spezifische Wärme des flüssigen Metalles konnte konstant zu  $0,0980 \pm 0,0003$  angenommen werden (teils aus der Differenz der Wärmeinhalte zwischen  $31$  und  $21$  bzw.  $49$  und  $20^\circ$  abgeleitet, teils direkt an unterkühltem Metall gemessen). BERTHELOT gibt auch hier einen zu kleinen Wert an:  $0,0802$ . Erfahrungsgemäß ändert sich die spezifische Wärme von flüssigen Metallen in der Nähe des Schmelzpunktes wenig. Ein zuerst vermuteter merklicher Anstieg mit der Temperatur fiel in die Versuchsfehler.

### Erstarrungs- und Schmelzwärme

a) Erstarrungswärme unterhalb des Schmelzpunktes, direkt gemessen.

Temperatur in °C	cal für 23,764 g	Für 1 g Ga	Schmelzwärme (29,5°) cal/g
21,24—23,90	455,60	19,172	19,201
20,09—21,80	453,58	19,087	19,122
18,04—19,81	454,03	19,106	19,151
17,58—19,32	455,42	19,164	19,212

Mittel:  $19,17_4 \pm 0,02_1$ 

b) Messungen direkt am Schmelzpunkt:

$t_1$ in °C	$t_2$ in °C	Für 23,7 g	Für 1 g Ga zwischen $t_1$ u. 16° cal	Schmelzwärme (29,5°) cal/g
29,56	14,15	385,75	16,242	unvollständig geschmolzen!
29,95	17,86	481,82	20,445	19,144
29,98	18,05	480,79	20,232	19,133

Mittel:  $19,13_9 \pm 0,01_6$ 

c) Messungen bei höheren Temperaturen (Mittel aus je 4 sehr gut übereinstimmenden Einzelversuchen):

$t_1$ in °C	$t_2$ in °C	Für 23,7 g	Für 1 g Ga zwischen $t_1$ u. 16° cal	Schmelzwärme cal/g
31,11	20,70	428,38	20,557	19,157
49,03	19,68	525,00	22,323	19,149

Mittel:  $19,143 \pm 0,006$ 

Das Gesamtmittel ist, ganz gleich wie man rechnet,

 $19,15 \pm 0,02$  cal/g,  $1,33_5 \pm 0,001_5$  kcal pro g-Atom.

BERTHELOT fand bei 13° die Erstarrungswärme 19,1, auf den Schmelzpunkt umgerechnet 19,17 cal/g; RICHARDS-BOYER berechneten thermodynamisch 19,04 cal/g. Wir halten unsere Zahl trotz der geringen Verunreinigung durch Zink für die sicherste. Die drei Daten stimmen so gut überein, daß man behaupten kann: die Schmelzwärme weniger Metalle ist so sicher bekannt wie die dieses so seltenen Elementes.

### 3. Indium

Über die thermischen Eigenschaften von Indium liegen kaum Untersuchungen vor. Nur die mittleren spezifischen Wärmen von festem Indium sind vor vielen Jahrzehnten durch BUNSEN und MENDELEJEFF zu 0,057 bzw. 0,055 bestimmt worden (100 — 0°). BUNSEN's Wert kommt dem unsrigen (0,0579) nahe. Über die spezifische Wärme



des flüssigen Indiums und die Schmelzwärme ist nichts bekannt. Die Dichte des erst geschmolzenen, dann stark gehämmerten Metalles war bei 20°  $7,31_4$ , genau wie TH. W. RICHARDS und SAMESHIMA angeben (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN).

Den Schmelzpunkt fanden wir mit einem von der P.T.R. ge-eichten Thermometer zu  $156,4 \pm 0,2^\circ$ , also höher und genauer, als THIEL angibt ( $155 \pm 1^\circ$ ). Unser Metall wird also reiner gewesen sein als das von THIEL untersuchte. Ein „Vorschmelzen“ war bis zu  $154,7^\circ$  nicht zu bemerken: die spezifische Wärme steigt bis zu dieser Temperatur innerhalb unserer Versuchsfehler ( $\pm 0,0001$ ) streng linear an. Das mitunter als möglich hingestellte Ansteigen der Atomwärme in der Nähe des Schmelzpunktes tritt also beim Indium nicht ein; wir glauben, daß diese Erscheinung wohl immer auf den Einfluß von Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Nach der Angabe der Gewerkschaft Sachtleben enthält das Indium ganz erheblich weniger als  $1^\circ_{\infty}$  Cadmium. 1 mg-Atom Fremdmetall (also 0,11 g Cd) in 1000 g In erniedrigt den Schmelzpunkt um  $0,054^\circ$ .

Bis etwa  $150^\circ$  konnte das Metall (17 bzw. 20 g) ohne Hülle, nur mit ein wenig Silberdraht umwunden, in das Kalorimeter gebracht werden; für den Wärmeinhalt von 0,1 g Ag wurde korrigiert. Wir arbeiteten mit verschiedenen Kalorimetern (Wasserwerte 249,4, 250,5, 555,2 cal pro Grad) und erhielten guten Anschluß.

In der folgenden Tabelle sind benachbarte Werte gemittelt und auf eine Endtemperatur von  $18^\circ$  umgerechnet.

$$\bar{c}_p = 0,0569_6 + 0,0000136 \cdot (t - 18). \quad \bar{C}_p = 6,53_9 + 0,00156 \cdot (t - 18).$$

Eine Umwandlung tritt zwischen  $0^\circ$  und  $154,7^\circ$  nicht auf.

Als spezifische Wärme des flüssigen Indiums wurde in dem Intervall bis zum Schmelzpunkt konstant  $0,0613_5$  angenommen.

Der Wärmeinhalt von 1 g Indium zwischen  $18^\circ$  und dem Schmelzpunkt ist nach obiger Formel  $8,143_5$  cal.

Ausgangs- temperatur in ° C	Wärmeinhalt cal/g In gegen $18^\circ$	$\bar{c}$ (t bis $18^\circ$ )	
		beobachtet	berechnet
0	— 1,020	$0,0566_6 \pm 0,0002$	0,0567
48,82	+ 1,769	$0,0574 \pm 0,0001$	0,0574
99,34	+ 4,724	$0,0581 \pm 0,0004$	$0,0580_3$
123,40	+ 6,159	$0,0584_5 \pm 0,0001_5$	$0,0584_5$
132,06	+ 6,654	$0,0583_5 \pm 0,0001_5$	0,0585
142,36	+ 7,330	$0,0589_5 \pm 0,0004$	$0,0586_5$
151,20	+ 7,795	$0,0585 \pm 0,0002$	$0,0587_5$
154,35	+ 8,026	$0,0588_5 \pm 0,0007$	$0,0588_5$

Ausgangs- temperatur in ° C	Wärmeinhalt cal/g In gegen 18 °	Schmelzpunkt 156,4°	Schmelz- wärme pro g	
160,45	+15,170	Wärmeinhalt von 1 g (fest + flüss.)	8,392	6,77 <sub>8</sub>
168,78	+15,750	„ „ 1 g „	8,903	6,84 <sub>7</sub>
184,23	+16,621	„ „ 1 g „	9,850	6,76 <sub>6</sub>

Mittel:  $6,80_7 \pm 0,02_5$  cal/g $0,78_0 \pm 0,003$  kcal pro g-Atom.

#### 4. Thallium

Die Literaturangaben über Umwandlungs- und Schmelzpunkt, Umwandlungs-, Schmelz- und Atomwärmen streuen auffällig stark.<sup>1)</sup> (Umwandlungstemperatur 225—235,3°, Schmelzpunkt 290—303,5°, atomare Umwandlungswärme 0,049—0,60, atomare Schmelzwärme 0,75—1,47 kcal!) Die spezifischen Wärmen sind meist zu hoch: bei dem großen Atomgewicht des Thalliums erhöhen die Verunreinigungen (außer Blei!) die spezifische Wärme merklich. Bei der kleinen Schmelzwärme (5,04 cal/g) und der noch kleineren Umwandlungswärme (0,36 cal/g) sind beide Fixpunkte sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Wir konnten beide Temperaturen kalorimetrisch auf etwa 0,1° eingabeln und fanden **232,3** bzw. **302,5**.<sup>2)</sup>

Nehmen wir die höchsten in der Literatur angegebenen Temperaturen [235,3 und 303,5° (TH. W. RICHARDS und SMYTH)] als richtig an, so lag unser Umwandlungspunkt um 3,0, unser Schmelzpunkt um 1,0° zu tief. Ein mg-Atom Fremdmittel in 1000 g Thallium drückt den Umwandlungspunkt schon um  $1,987 \cdot 0,5084^2 / 0,36 = 1,42^\circ$ , den Schmelzpunkt um  $1,987 \cdot 0,5766^2 / 5,04 = 0,13^\circ$  herab. Danach würden 1000 g von unserem Metall nur 2,1 bzw. 7,5 mg-Atome Fremdmittel enthalten; es war jedenfalls reiner, als jedes bisher thermochemisch untersuchte. Die Probe, an der H. SEEKAMP kürzlich<sup>3)</sup> nach einer neuen Methode die Atomwärmen in festem und flüssigem Zustand und die Umwandlungswärme bestimmte, war wesentlich unreiner, denn es wandelte sich schon bei 227° um und schmolz sogar bei 293°. Seine thermischen Daten sind unseren gegenüber durchweg zu hoch ausgefallen.

<sup>1)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL.

<sup>2)</sup> Mit einem guten Quecksilberthermometer 302,8°, doch war die kleine Kalibrierkorrektur, vielleicht auch die recht große für den herausragenden Faden nicht ganz sicher.

<sup>3)</sup> H. SEEKAMP, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 345.



Wir bestimmten den Wärmeinhalt von 33,88 g Thallium in einer dünnwandigen Stahllampulle von 7,60 g Gewicht zwischen der Kalorimetertemperatur und 100° sowie höheren (mit Thermoelementen gemessenen) Temperaturen bis 354°. Alle Daten wurden einheitlich auf eine Endtemperatur von 20° umgerechnet. Zwischen 0 und 232° konnte die mittlere spezifische Wärme des Thalliums (zwischen  $t$  und 20°) mit einer Unsicherheit von 0,0001 durch die Formel dargestellt werden  $\bar{c} = 0,03078 + 0,0000079 \cdot (t - 20)$ . Bei 232,3° lag bei einem Versuch noch deutlich  $\alpha$ -Tl vor, bei einem zweiten befand man sich mitten zwischen der Kurve für  $\alpha$ - und für  $\beta$ -Tl, bei 234,4° lag reines  $\beta$ -Tl vor. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des  $\beta$ -Tl war nicht genau abzuleiten,  $\bar{c}$  wurde konstant = 0,0351 gesetzt. Bis 301,1° verlief die  $Q$ - $t$ -Kurve (innerhalb der Versuchsfehler) linear, erst bei 302,4° war ein leichtes „Vorschmelzen“ zu beobachten, ab 302,5° war das Tl flüssig. Die spezifische Wärme des flüssigen Tl wurde konstant zu 0,0330 angenommen. Sie ist sicher kleiner als die des  $\beta$ -, größer als die des  $\alpha$ -Tl.

Mittelt man benachbarte Werte, so ergeben sich folgende Daten für den Wärmeinhalt pro Gramm Tl zwischen 20 und  $t^\circ$  (Wasserwert des Kalorimeters  $555,2 \pm 0,7$  cal pro Grad):

Ausgangs- temp. in ° C	Wärme- inhalt cal/g Tl	$\bar{c}$ beob.	$\bar{c}$ ber.	Umwandlungs- bzw. Schmelzwärmen cal/g	Mittel
99,87	2,519	0,0315 <sub>5</sub>	0,0314		
127,83	3,394	0,0315	0,0316 <sub>5</sub>		
206,07	6,002 <sub>5</sub>	0,0322 <sub>5</sub>	0,0322 <sub>5</sub>		
219,37	6,478	0,0324 <sub>5</sub>	0,0323 <sub>5</sub>		
230,94	6,826	0,0323 <sub>5</sub>	0,0324 <sub>5</sub>		
Umwandlungspunkt 232,3°					
beob. — ber. <sup>1)</sup>					
234,78	7,376 <sub>5</sub>	0,0343 <sub>5</sub>	} $\beta$ -Tl	7,376 <sub>5</sub> — 7,018 <sub>5</sub> = 0,358	0,361 $\pm$
241,61	7,582	0,0342		7,582 — 7,258 = 0,324	0,012 cal/g
264,04	8,446	0,0346		8,446 — 8,046 = 0,400	
285,15	9,140	0,0345		9,140 — 8,786 = 0,354	
291,52	9,349	0,0344 <sub>5</sub>		9,349 — 9,010 = 0,339	0,074 <sub>0</sub> $\pm$
300,63	9,721	0,0346 <sub>5</sub>		9,721 — 9,330 = 0,391	0,0037 kcal/g-Atom
Schmelzpunkt 302,5°					
305,78	14,879	} fl. Tl	14,879 — 9,865 = 5,014	5,041 $\pm$	
310,39	15,070		15,070 — 10,017 = 5,053	0,011 cal/g	
311,24	15,100		15,110 — 10,045 = 5,065		
318,13	15,353		15,353 — 10,272 = 5,081	1,030 $\pm$	
331,17	15,712		15,712 — 10,702 = 5,010	0,002 <sub>5</sub>	
354,68	16,492		16,492 — 11,458 = 5,034	kcal/g-Atom	

<sup>1)</sup> Aus den Wärmegehalten bzw. den Wärmegehalten + der Umwandlungswärme abgeleitet.

Die Unsicherheit von 0,01 cal/g Tl entspricht ziemlich genau den bei der Bestimmung der Ausgangstemperatur und der Temperaturerhöhung des Kalorimeters unvermeidlichen Fehlern (0,1—0,2 bzw. 0,001°). Die durch graphische Interpolation der  $Q$ - $t$ -Kurve ermittelten Werte sind (weniger genau) 0,34 bzw. 5,03 cal/g.

## Vergleich mit älteren Werten

Autor	Jahr	Schmelzpunkt in °	cal/g	kcal/g-Atom	Methode
a) Schmelzwärme. <sup>1)</sup>					
ROBERTSON . . . . .	1902	290	7,2	1,47	kalorimetrisch Gefrierpunkts- erniedrigung thermodynam. kalorimetrisch
HEYCOCK-NEVILLE <sup>2)</sup>	1894	301—302	5,1 <sub>2</sub>	1,05	
LEWIS-RANDALL <sup>3)</sup> .	1921		7,1	1,45	kalorimetrisch
UMINO . . . . .	1927	?	3,67	0,75	
SEEKAMP <sup>4)</sup> . . . . .	1931	290	„Näher an ROBERTSON als an HEYCOCK-NEVILLE“		
Verfasser . . . . .	1933	302,5	5,04	1,03	„
b) Umwandlungswärme					
WERNER . . . . .	1913	226	0,24	0,049	CLAUSIUS- CLAPEYRON
UMINO . . . . .	1927	?	2,9	0,60	kalorimetrisch
SEEKAMP . . . . .	1931	227	0,48	0,098	„
Verfasser . . . . .	1933	232,3	0,36	0,074	„

Unser Wert für die Schmelzwärme ist etwa das Mittel der vorliegenden Daten und mit dem von HEYCOCK und NEVILLE aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten fast identisch. Unser Wert für die Umwandlungswärme ist genau das Mittel zwischen den thermodynamisch von WERNER und kalorimetrisch von SEEKAMP bestimmten Zahlen, während UMINO's Wert vollständig herausfällt.

## c) Spezifische und Atomwärmen.

° C		$c$ oder $\bar{c}$	$C$ oder $\bar{C}$		$\bar{c}$ oder $c$	Differenz	$C$ oder $\bar{C}$
18	Verfasser	0,0307 <sub>5</sub>	6,28	SEEKAMP	0,0316	0,0008 <sub>5</sub>	6,46
28	„	0,0309	6,32	„	0,0317	0,0008	6,48
28	„	0,0309	6,32	EWALD	0,0311	0,0002	6,36
20—100	„	0,0314	6,42	SCHMITZ	0,0326	0,0012	6,66
50	„	0,0312 <sub>5</sub>	6,39	SEEKAMP	0,0321	0,008 <sub>5</sub>	6,56
100	„	0,0320 <sub>5</sub>	6,55	„	0,0330	0,009 <sub>5</sub>	6,74
200	„	0,0336	6,87	„	0,0353	0,0017	7,21
220	„	0,0339 <sub>5</sub>	6,94	„	0,0358	0,0018 <sub>5</sub>	7,32
230—260	„	0,0351	7,17	„	0,0390	0,0039	7,97
300—360	„	0,0330	6,74	„	0,0403	0,0073	8,24

Die Zahlen von UMINO waren uns nicht zugänglich.

<sup>1)</sup> Wo kein Zitat angegeben ist, sei auf die 5. Auflage des L.-B.-R.-S. verwiesen.

<sup>2)</sup> HEYCOCK-NEVILLE, Journ. chem. Soc. London **65** (1894), 33.

<sup>3)</sup> LEWIS-RANDALL, Journ. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 233.

<sup>4)</sup> SEEKAMP, l. c.



Der Anschluß an die bei tieferen Temperaturen von CLUSIUS und VAUGHEN<sup>1)</sup> gemessenen Werte der wahren Atomwärmen ist ebenfalls nicht gut. Jene Forscher finden bei etwa 248° K die Atomwärme 6,34, wir bei einer 45° höheren Temperatur 6,29. Sie geben an, daß ihr Thallium bis auf Spuren Aluminium, Eisen (und Blei) rein war.

Wir halten unsere Werte für zuverlässig. Sie liegen ganz nahe an denen für Blei, das ja in so vielen Punkten ein Doppelgänger des Thalliums ist, während die sämtlichen oben aufgeführten und die von CLUSIUS und VAUGHEN wesentlich höher liegen.

### 5. Die Entropieänderung des Schmelzvorganges bei Metallen

Vielfach nimmt man an, daß  $Q/T$ , atomare Schmelzwärme der Metalle geteilt durch die absolute Schmelztemperatur, eine Konstante ist. Dieser Satz, meist die LE CHATELIER-DE FORCRAND'sche Regel genannt, ist nicht wie das Analogon, die TROUTON'sche Regel, thermodynamisch zu stützen. Sie scheint auch nur mit großen Einschränkungen zu gelten. Allerdings ist zu bemerken, daß nicht sehr viele Schmelzwärmen von Metallen wirklich genau bekannt sind. Aber auch bei halbwegs sicheren Daten schwankt der Quotient in ein und derselben Gruppe oder Nebengruppe des periodischen Systems ganz auffällig, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Element	cal/g	Schmelzpunkt in °C	$Q/T$	Bemerkungen
Li	32,8	+180	0,50	!! }
Na	27	+ 97,6	1,69	
K	14,6	+ 63,5	1,70	
Rb	6,1	+ 39	1,67	
Cs	3,8	+ 28,5	1,66	
Cu	43	1083	2,02	}
Ag	25	961	2,19	
Au	15,8	1063	2,33	
Mg	55,5	651	1,46	}
Ca	78,5	809	2,91	
Zn	26,6	419,4	2,23	}
Cd	12	320	2,44	
Hg	2,79	— 38,9	2,39	

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, Journ. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4690. Zwischen 100 und 250° K ist  $C_p = 6,15_s + 0,00057 \cdot T - 4953,6/T^2$ . Unsere lineare Formel gibt bei 237—250° K, den höchsten Temperaturen von CLUSIUS und VAUGHEN, um 0,19 kleinere Werte.

## Fortsetzung

Element	cal/g	Schmelzpunkt in °C	$Q/T$	Bemerkungen
Al	80	660	2,31	
Ga	19,15	+ 29,75	4,41	!!
In	6,80	+ 156,5	1,82	} konstant
Tl	5,04	303,5	1,79	
Sn	14,0	231,9	3,29	} sinkend
Pb	5,65	327	1,95	
Sb	38,8	630,5	5,24	!!
Bi	12,5	271	4,80	!!
Mn	36,7	1264	1,31	
Fe	49,4	1530	1,53	} steigend
Co	58,2	1490	1,95	
Ni	71,5	1452	2,43	

Die Ausbeute an wirklichen „Konstanten“ ist also sehr gering. Das Lithium fällt wieder aus der Reihe der Alkalimetalle heraus; in der ersten Nebengruppe findet man mit der Ordnungszahl deutlich ansteigende und höhere Werte als in der Hauptgruppe; in der zweiten Familie mögen die erstmalig bestimmten Daten für Mg und Ca nicht ganz sicher sein; von wirklicher Konstanz ist keine Rede.

In der dritten Nebengruppe fällt das auch sonst abnorme Gallium ganz heraus. Sein Entropiewert nähert sich dem des Wismuts, das sich ja ebenfalls beim Erstarren ausdehnt; aber für das Antimon, das diese Anomalie nicht zeigt, ergibt sich ein ähnlich hoher Wert für  $Q/T$ . Ein Mittelwert ist nicht angegeben.

## Zusammenfassung

Es werden an Gallium, Indium und Thallium die spezifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustande, die Schmelzwärmen und beim Thallium die Umwandlungswärme gemessen und, wo ältere Daten vorliegen, mit diesen verglichen. Da das Indium und Thallium sehr rein waren, dürften die Zahlen sicherer sein als die bisher veröffentlichten. Beim Gallium finden wir trotz einer kleinen Verunreinigung fast die gleiche Schmelzwärme wie die früheren Forscher.  $Q/T$ , die Entropieänderung beim Schmelzvorgang, ist für die Metalle nicht konstant.

**Braunschweig**, 6. August 1933. Physikal.-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1933.



## Über die Darstellung und die Eigenschaften der Permolybdate $\text{Na}_2\text{MoO}_6$ und $\text{Na}_2\text{MoO}_8$ <sup>1)</sup>

Von N. J. KOBOWE und N. N. SOKOLOW

Mit 2 Figuren im Text

Die Kinetik des katalytischen Zerfalls des Wasserstoffsuperoxyds durch molybdänsaures Natrium, die von SPITALSKY und FUNK<sup>2)</sup> äußerst detailliert untersucht wurde, läßt keinen Zweifel darüber zu, daß sich bei dieser Katalyse mindestens zwei Perverbindungen des Molybdäns bilden; die kinetischen Eigenschaften dieser Zwischenverbindungen sowie die Bedingungen ihrer Bildung gestatten es jedoch nicht, sie mit irgendwelchen bereits bekannten Permolybdaten zu identifizieren.

Im Zusammenhange hiermit wurden von uns solche Ausscheidungsmethoden dieser Zwischenprodukte gesucht, welche uns möglichst nahe bei den Bedingungen der Katalyse zu bleiben gestatteten (in Sonderheit in bezug auf die Azidität des Mittels, die Temperatur usw.). Es wurde gefunden, daß eine solche Methode in einer Abdestillierung des Wassers und des Wasserstoffsuperoxyds aus dem Reaktionsgemisch besteht, die bereits bei Zimmertemperatur genügend schnell durch Schaffung einer großen Verdunstungsoberfläche (z. B. bei Unterbringung des Reaktionsgemisches in große flache Wannen) unter gleichzeitiger energischer Ventilation der Luft an der Oberfläche durchgeführt werden kann. Nach dieser Methode wurde das rote Permolybdat ausgeschieden, daß seiner Zusammensetzung nach der Formel des  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  nahe kommt.

Ein anderes, bedeutend bequemerer Verfahren, das weiter unten beschrieben wird, besteht in der Fällung der Permolybdate mit Äthylalkohol unter bestimmten Bedingungen.

Beide Methoden führen zur Darstellung ein und desselben Produktes; hiermit wird gewährleistet, daß die Einführung des Alkohols

<sup>1)</sup> Vorläufige Resultate über die Ausscheidung der Permolybdate wurden auf der dritten physikochemischen Konferenz in Leningrad im Jahre 1928 mitgeteilt. Vgl. Arbeiten der Konferenz 1930. Vortrag von N. J. KOBOWE.

<sup>2)</sup> E. SPITALSKY u. A. FUNK, Z. phys. Chem. 1 (1927), 126.

bei dem zweiten Verfahren, das chemische Bild der Katalyse nur fixiert, ohne in dasselbe irgend merkbare Veränderungen hineinzutragen.

In der vorliegenden Arbeit sind die Darstellungsmethoden der Permolybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  genau beschrieben, ebenso wie die Methode ihrer Analyse; auch wurden die Übergangsbedingungen von  $\text{Na}_2\text{MoO}_8 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_6$  untersucht und die Bildungswärmen dieser Permolybdate bestimmt.

In den ferneren zwei im Druck befindlichen Arbeiten ist die Kinetik des Zerfalls der gefundenen Permolybdate in Lösung und in festem Zustande beschrieben.

#### Die Herstellung der Natriumpermolybdate

##### a) Herstellung des roten Permolybdats $\text{Na}_2\text{MoO}_8$

Es wird eine wäßrige konzentrierte (fast gesättigte) Lösung eines zweimal umkristallisierten  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  hergestellt und bis auf  $0^\circ \text{C}$  abgekühlt.

Zwei bis drei Minuten nach der Vermischung dieser Lösung mit einigen Kubikzentimetern 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden zu dem Gemisch etwa  $150 \text{ cm}^3$  reinen Äthylalkohols, der vorher bis auf  $-5^\circ \text{C}$ ,  $-10^\circ \text{C}$  abgekühlt wurde, zugegossen. Fast sofort fallen aus der Lösung die rotbraunen Kristalle des roten Permolybdats aus. Der Niederschlag wird in einem von außen mit Schnee gekühlten SCHOTTschen Glasfilter, unter Absaugung mit einer Wasserstrahlpumpe, abfiltriert, und drei- bis viermal mit bis auf  $-5^\circ \text{C}$ ,  $-10^\circ \text{C}$  abgekühltem Alkohol und Äther ausgewaschen. Danach wird das Filter von oben durch einen, mit einem Abzugsrohr versehenen Korken geschlossen, durch welchen im Laufe einer gewissen Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) trockene und kalte Luft durchgesaugt wird.

Danach wird das gewonnene Permolybdat der Analyse und weiteren Untersuchung unterworfen.

##### b) Methode der Analyse der Permolybdate

Die Abwägung des Stoffes (etwa 0,2 g) wird in einem mit einer Gasbürette verbundenen Kolben untergebracht und bei einer Erwärmung bis auf  $70-80^\circ$  zum Zerfall gebracht. Die gemessene, in Mol ausgedrückte Sauerstoffmenge wird auf die Anzahl Mole des ausgetrockneten  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , das nach dem Zerfall des Permolybdats erhalten wurde, berechnet. Die gasometrische Methode ist in dem gegebenen Falle zuverlässiger als die Titrierung mit Per-



manganat im saueren Medium, da die letztere immer etwas verringerte Werte für den Sauerstoffgehalt gibt (vgl. darüber weiter unten).

Die Wassermenge im Permolybdat wurde entweder nach der Differenz zwischen dem Gewicht des Permolybdats und demjenigen des Molybdats und Sauerstoff oder unmittelbar bestimmt.

Das nach dem obigen Verfahren gewonnene rote Permolybdat besitzt eine bestimmte Zusammensetzung: auf ein Molekül  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  kommen 4 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Die Zahl der Wassermoleküle im Permolybdat kann durch Trocknung auf weniger als 4 gebracht werden, ohne Veränderung der Zahl der aktiven Sauerstoffatome.

Tabelle 1

Zahl der aktiven O-Atome im roten Permolybdat	Zahl der Wassermoleküle im roten Permolybdat
4,11	4,00
3,88	5,21
4,08	2,47
4,06	2,81
4,10	3,00
3,84	2,54
im Mittel 4,01	2,5—5,0

Somit wird die Formel des roten Permolybdats wie folgt zu schreiben sein:  $\text{Na}_2\text{MoO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

#### c) Eigenschaften des roten Permolybdats

Das rote Permolybdat bildet eine sehr wenig stabile Verbindung; beim Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur kann man schon nach 1 Stunde den Zerfall des Produktes bemerken; bei 70—80°C erfolgt dieser Zerfall schon nach wenigen Minuten; bei einer höheren Temperatur (etwa 100°C) zerfällt das rote Permolybdat momentan mit einem starken Aufpuffen.

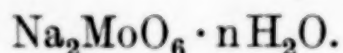
Der unmittelbare Zerfall des  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  bei niedrigen Temperaturen geht nicht bis zum normalen Molybdat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), sondern bis zu dem an Wasserstoffsuperoxyd ärmeren gelben Permolybdat (vgl. weiter unten).

#### d) Die Herstellung des gelben Permolybdats

Das gelbe Permolybdat wird als Zwischenstufe beim Zerfall von  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  bei niedrigerer Temperatur erhalten; außerdem kann es

durch unmittelbare Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  erhalten werden. Dieses Verfahren ist jedoch für die Gewinnung des Stoffes im individuellen Zustande nicht anwendbar, da hierbei stets ein Gemisch entweder von gelbem Permolybdat mit normalem oder von gelbem und rotem erhalten wird. Die genaueste Methode zur Gewinnung des gelben Permolybdats besteht in folgendem.

Es wird rotes Permolybdat hergestellt und nach einer kurzen Trocknung (etwa 5 Minuten) in einer dünnen Schicht auf Filtrierpapier ausgeschüttet; das Präparat wird an der Luft bei Zimmertemperatur stehen gelassen und periodisch durchgemischt. Täglich wird eine Probe zur Bestimmung des Gehaltes entnommen. Nach 2—3 Tagen erhält man ein reines gelbes Präparat mit 2 Molekülen Superoxyd, das ebenso wie im roten Permolybdat nur mit seinem aktiven Sauerstoff in die chemische Verbindung eintritt. Die Formel des gelben Permolybdats ist:



Somit kann das gelbe Permolybdat als Salz der von PISSAR-SHEWSKY dargestellten Permolybdänsäure:  $\text{H}_2\text{MoO}_6$ , betrachtet werden.<sup>1)</sup>

Aus Fig. 1 geht hervor, daß der Zerfall von  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  praktisch bei Erreichung des Gehaltes  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  vollkommen zum Stehen kommt.

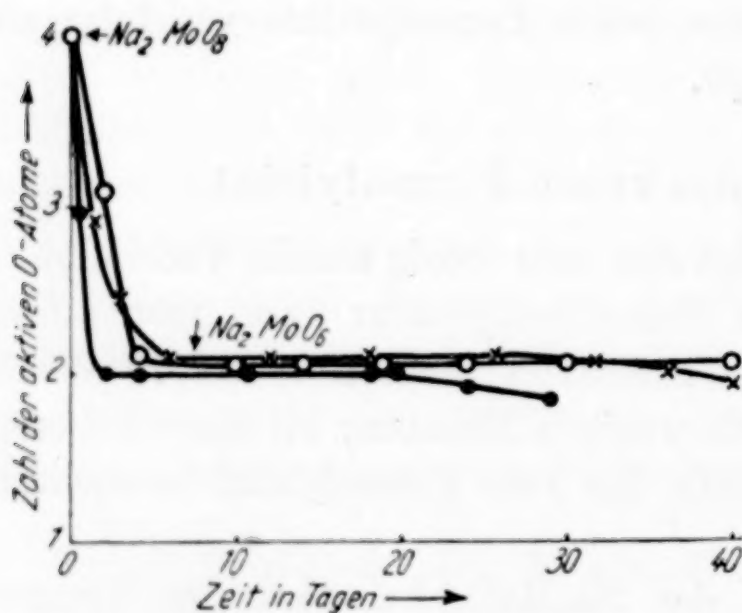


Fig. 1. —x— in Luft; —●— in Luft;  
—○— im Exsikkator

Der Zerfall des gelben Permolybdats tritt bei einer Temperatur von über  $100^\circ\text{C}$  ein und bei  $200^\circ\text{C}$  zerfällt  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$ , indem es aufpufft.

<sup>1)</sup> L. PISSARSHEWSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 108 (1900), 24.

Außerdem illustriert dieses Diagramm die relative Stabilität des roten und gelben Permolybdats in festem Zustande; wie man sieht, ist  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  viel stabiler als  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$ . Bringt man  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  in den Exsikkator, so kann das entstandene  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  über zwei Monate ohne merkbare Veränderung seiner Zusammensetzung aufbewahrt werden. Ein schnel-



Unsere Untersuchung der Kinetik des Zerfalles von  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  zeigt, daß  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  in festem Zustande 16 Millionen Male beständiger als  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  ist, und in der Lösung — nur 4,5mal. Die Aktivierungsenergie für beide Permolybdate ist praktisch gleich, wobei sie bei Auflösung scharf verringert wird: in festem Zustande —  $q_{\text{MoO}_8} = 59,4 \text{ Cal}$ ;  $q_{\text{MoO}_6} = 58,4 \text{ Cal}$ ; in der Lösung —  $q_{\text{MoO}_8} = q_{\text{MoO}_6} = 17,6 \text{ Cal}$ .

Die angegebene Zusammensetzung der ausgeschiedenen Permolybdate wurde durch eine kolorimetrische Titrierung vollkommen bestätigt<sup>1)</sup>, die in einer Bestimmung der Intensität der Färbung verschiedener Gemische von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (die zur Verhütung des katalytischen Zerfalles von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gut gekühlt wurden) mit Hilfe des DUBOSQUE'schen Kolorimeters bestand (vgl. Fig. 2).

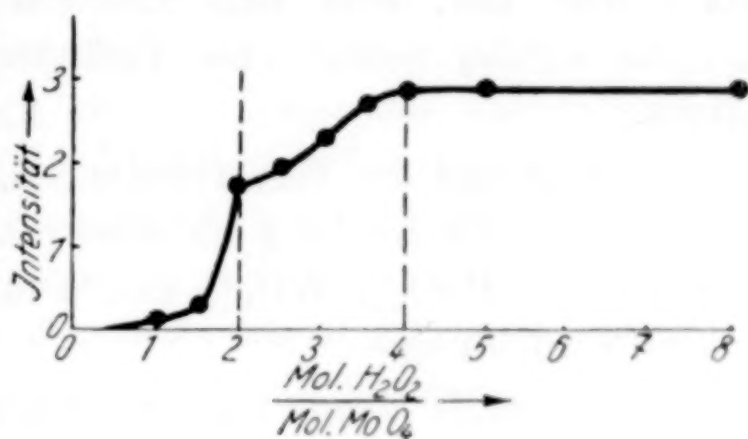


Fig. 2

Wie aus Fig. 2 zu sehen ist, kommen die Biegungen in den Intensitäten gerade auf die Verhältnisse  $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{MoO}_4} = 2$  und 4.

Die gewonnenen Permolybdate wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben; jedoch schon während der Vorbereitung der vorliegenden Arbeit zum Druck erschien die Arbeit von K. GLEU<sup>2)</sup>, in der der Verfasser die Gewinnung des roten Permolybdats des Kaliums von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{MoO}_8$  beschreibt, das sich somit als identisch mit einem der von uns ausgeschiedenen Permolybdate, und zwar mit dem roten Permolybdat  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  erweist.

So viel man nach den qualitativen Angaben von GLEU über die Eigenschaften des Kaliumpermolybdats urteilen kann, so stimmen dieselben im allgemeinen mit den Eigenschaften des von uns ausgeschiedenen Natriumpermolybdats überein, mit Ausnahme offenbar einer etwas größeren Stabilität des  $\text{K}_2\text{MoO}_8$ .

Wie in unserem Laboratorium von B. A. KONOWALOWA gezeigt wurde, kann das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren

<sup>1)</sup> Vgl. A. FUNK, Z. analyt. Chem. **283** (1926), 68.

<sup>2)</sup> K. GLEU, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 67; vgl. auch ROSENHEIM, HAKKI u. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 175.

mit gutem Erfolg auch zur Gewinnung der Perwolframate verwandt werden.

Von B. A. KONOWALOWA wurde das früher von MELIKOW<sup>1)</sup> beschriebene Perwolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_8$  gewonnen und eine Untersuchung seiner thermischen Stabilität in gelöstem Zustande ausgeführt.

#### Bestimmung der Bildungswärme der Permolybdate

Entsprechend den früher<sup>2)</sup> entwickelten Vorstellungen ist die Aktivierungswärme, die grundlegende Bedeutung für die Stabilität des Stoffes hat, eine eng mit den chemischen Bindungen verknüpfte Größe, welche eine Veränderung im Reaktionsprozeß erfahren.

Beim Zerfall der Perverbindungen, in Sonderheit der Permolybdate, bildet die Bindung zwischen dem katalysierenden normalen Ion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ ,  $\text{MoO}_4''$ ,  $\text{WO}_4''$ ) und dem aktiven Sauerstoffatom eine solche Verbindung.

Die Energie dieser Bindung kann aus dem Wärmeeffekt der Reaktion der Bildung der Perverbindungen bestimmt werden. Eine unmittelbare Bestimmung der Zerfallswärme fester Permolybdate auszuführen war leider nicht möglich.

Daher mußten wir eine Hilfsreaktion benützen; diese Reaktion mußte folgende zwei Forderungen befriedigen; 1. sie mußte so schnell verlaufen, daß ein thermischer Zerfall der Permolybdate keine Zeit hatte stattzufinden und 2. sie mußte bis zu Ende gehen.

In höchstem Maße entspricht diesen Anforderungen die Reaktion mit  $\text{KMnO}_4$  in einem sauren Medium. Es wurde in Übereinstimmung mit den Daten von E. SPITALSKY und FUNK gezeigt, daß in saurerer Lösung der Zerfall der Permolybdate praktisch stehen bleibt; hierbei erfolgt keine Ausscheidung von Sauerstoff und keine Veränderung der Gesamtmenge des abtitrierten Wasserstoffsuperoxyds.

Der Grad der Vollständigkeit der Reaktion zwischen den Permolybdaten und  $\text{KMnO}_4$  wurde durch den Vergleich der Resultate der nach zwei Methoden ausgeführten Analyse der Permolybdate bestimmt 1. durch Titrierung mittels Permanganat und 2. durch Messung der bei dem thermischen Zerfall der festen Permolybdate ausgeschiedenen Sauerstoffmenge.

<sup>1)</sup> P. MELIKOW u. L. PISSARŠHEWSKY, Z. anorg. Chem. 59 (1898), 18.

<sup>2)</sup> N. J. KOBOSEW, Journ. of physical Chem. (Russ.) 1930.

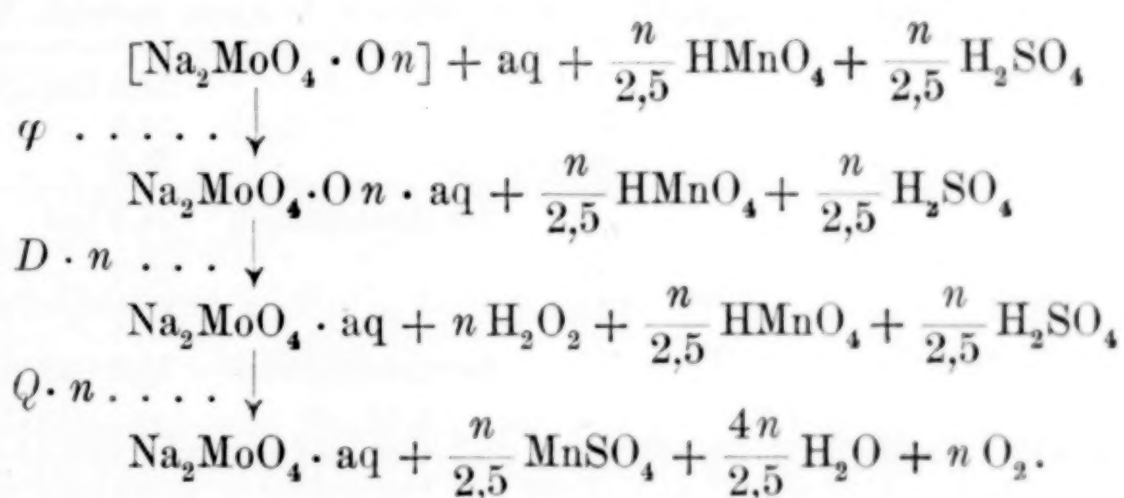


Es erwies sich, daß, während die zweite Methode für die Anzahl der aktiven Sauerstoffatome im Molekül des roten Permolybdates die Zahl 4 ergab, die Titrierungsmethode immer eine etwas geringere Sauerstoffmenge zeigte.<sup>1)</sup>

Das Verhältnis der Daten der Titrationsmethode zu den gasometrischen ist genügend stabil und beträgt im Durchschnitt von vielen Experimenten 0,96, somit verläuft die Reaktion der Permolybdate mit einer saueren  $\text{KMnO}_4$ -Lösung schnell bis zum Verbrauch von 96% der ersten Komponente; die verbliebenen 4% titrieren sich merklich langsamer. Daher muß man die kalorimetrischen Resultate als etwas verringert betrachten.

Wenn man die wesentlich größere Dauer der kalorimetrischen Bestimmung im Vergleich mit der Titration in Betracht zieht, so muß dieser Fehler jedenfalls für kleiner als 4% gehalten werden. Spezielle Experimente zur Bestimmung der wahrscheinlichen Fehlergröße ergaben, daß dieselbe offenbar 2% nicht übersteigt. Um keine Unbestimmtheit hervorzurufen, wurden für die Berechnungen die unkorrigierten Resultate, die in Tabelle 2 angegeben sind, genommen.

Der Prozeß des Zerfalls fester Permolybdate wird wie folgt zu schreiben sein:



Hier bedeutet

- $n$  die Zahl der aktiven Sauerstoffatome im Permolybdatmolekül;
- $\varphi$  die Lösungswärme des Permolybdatmoleküls;
- $D$  die Dissoziationswärme von Permolybdat in  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , berechnet auf ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- $Q$  die Zersetzungswärme eines Moleküls  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Permanganat.

<sup>1)</sup> K. GLEU, der das von ihm erhaltene Permolybdat durch  $\text{KMnO}_4$ -Titrierung analysierte, erhielt gleichfalls für die Zahl der aktiven O-Atome einen geringeren Wert als 4 (3,86), was von ihm irrtümlich durch einen teilweisen Zerfall des Produktes erklärt wurde.

Dann ist:

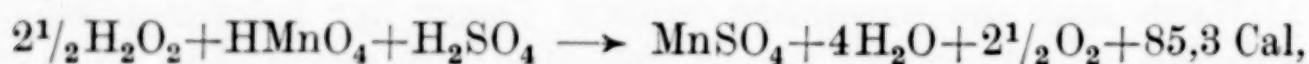
$$U = \frac{\varphi}{n} + D + Q,$$

wo  $U$  die Zersetzungswärme des Permolybdate durch Permanganat, berechnet auf ein Molekül Peroxyd ist.

Daraus folgt:

$$D = (U - Q) - \frac{\varphi}{n}.$$

Die Zersetzungswärme des freien Wasserstoffsperoxyds durch Permanganat berechnet sich entsprechend den Tabellendaten wie folgt:



d. h. auf ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$Q = 34,1 \text{ Cal}.$$

Für die Zersetzungswärme fester Permolybdate durch eine  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erhielten wir folgende Werte:

Tabelle 2

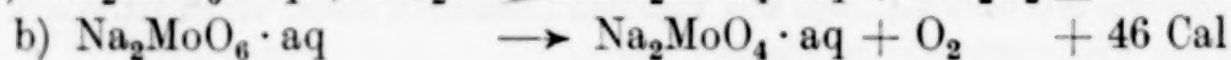
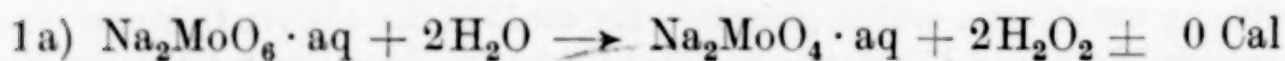
Zahl der aktiven O-Atome auf ein Molekül $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Die auf ein Molekül $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ entwick. Wärme	Die auf ein aktives O-Atom entwick. Wärme
2,26	75,8 Cal	34,0 Cal
2,26	77,2 „	34,6 „
1,27	43,45 „	34,2 „
	durchschnittlich	34,3 Cal
3,95	133,0 Cal	33,7 „
3,95	134,8 „	34,1 „
	durchschnittlich	33,9 Cal

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß der auf ein aktives O-Atom entfallende Wärmeeffekt praktisch für  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$  gleich ist und durchschnittlich 34,1 Cal beträgt, d. h. genau der analogen Größe für das freie Wasserstoffsperoxyd gleich ist.

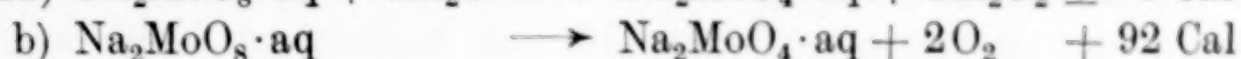
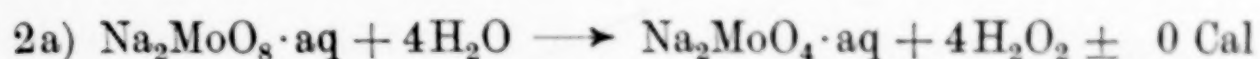
Was die Größe  $\varphi$  (Lösungswärme) anbetrifft, so ist dieselbe für  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  gleich Null, was aus der Unabhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur folgt. Ohne Zweifel kann man das auch für die Permolybdate annehmen; dann ist

$$\varphi = 0 \quad \text{und} \quad D = 0.$$

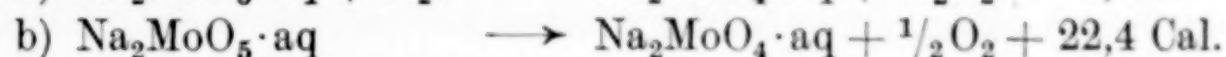
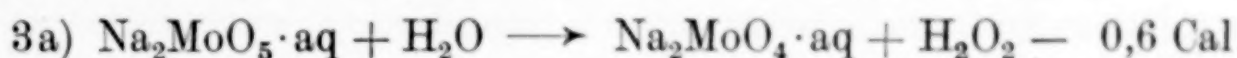
Folglich kann man schreiben:





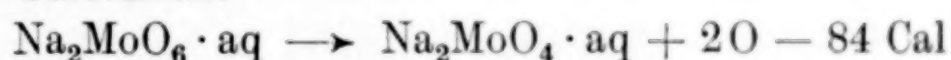


und indem man die Daten von PISSARSHEWSKY benutzt:



Das erhaltene Resultat ist sehr wesentlich. Es erweist sich, daß das aktive Sauerstoffatom in den Molekülen aller drei Permolybdate ( $\text{Na}_2\text{MoO}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_8$ ) praktisch mit genau gleicher Festigkeit gebunden ist; wobei die Größe der Bindungsenergie genau der Bindungsenergie des aktiven O-Atomes im Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  gleich ist. Das ergibt die interessante Möglichkeit, die Stabilität von 4 Verbindungen, die eine vollkommen gleiche Größe der Bindungsenergie besitzen, jedoch von verschiedener Struktur sind, zu vergleichen und somit an das Studium der Strukturverhältnisse bei der homogenen Katalyse heranzutreten.

Wenn man für die Dissoziationswärme des  $\text{O}_2$ -Moleküls 130 Cal annimmt, so wird die Bindungsenergie des aktiven O-Atomes sich wie folgt berechnen:



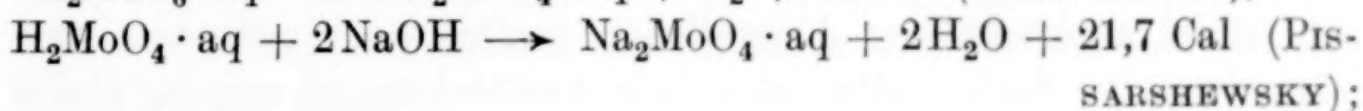
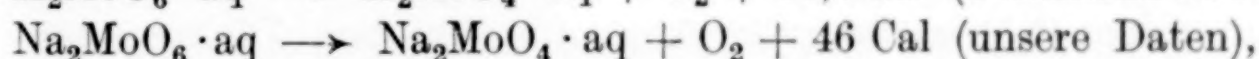
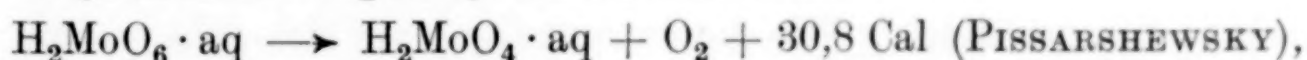
und

$$q_{\text{MoO}_6} = 42 \text{ Cal,}$$

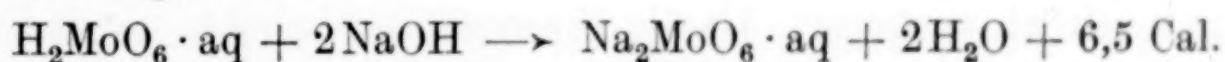
folglich:

$$q_{\text{H}_2\text{O}_2} = q_{\text{MoO}_5} = q_{\text{MoO}_6} = q_{\text{MoO}_8} = 42 \text{ Cal.}$$

Indem man unsere Ergebnisse und die Daten von PISSARSHEWSKY benutzt, kann man die Neutralisationswärme der Permolybdänsäure  $\text{H}_2\text{MoO}_6$  finden, und zwar



hieraus folgt:



Somit erhalten wir folgende Reihe für die Neutralisationswärmen der Molybdänsäuren:



**Moskau**, Laboratorium für physikalische Chemie der Staatlichen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1933.

## Über die zweite monokline und die rhomboedrische Modifikation des Schwefels

Von O. v. DEINES

Mit einer Figur im Text

Beim Durchschütteln schwefelliefernder Reaktionsgemische mit einem Lösungsmittel für Schwefel wandert Schwefel in das Lösungsmittel und kristallisiert aus ihm meist monoklin aus. Es soll dabei die sogenannte „zweite monokline Modifikation“ des Schwefels entstehen, die früher wegen ihres perlmutterähnlichen Glanzes *soufre nacré*,  $S_n$ , genannt wurde. Darunter wird monosymmetrischer, monokliner Schwefel verstanden, der sich von dem monoklinen, prismatischen, aus Schwefelschmelzen erhältlichen Schwefel in kristallographischer Hinsicht angeblich unterscheidet.

Wir haben zur Klärung der Frage, ob eine zweite monokline Modifikation besteht, Schwefelkristalle nach den angegebenen verschiedenen Bildungsarten dieser Modifikation gezüchtet.

Schüttelt man eine angesäuerte Thiosulfatlösung mit Äther aus, so erhält man die Kristallblättchen der zweiten Modifikation, die sich alsbald in  $S_\alpha$  umwandeln. Wie die Umwandlung vor sich geht, gelang uns unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachten. Die ursprünglich schief auslöschenden Kriställchen beginnen an mehreren, örtlich getrennten Stellen plötzlich gerade Auslöschung zu zeigen. Dabei kann man das Wachsen und Sichverbreitern der gerade auslöschenden Partien zeitlich verfolgen. Ist die Umwandlung beendet, so sind die ursprünglich hellen und durchsichtigen Kristalle trübe und brüchig geworden.

Wir wissen, daß bei demselben Versuch auch Wasserstoffpersulfid gebildet wird, das in das Lösungsmittel wandert; infolge des Zerfalls von gelöstem  $H_2S_x$  erscheint beim Verdunsten des Äthers sich umwandelnder monokliner Schwefel neben den bekannten Rhomboedern des  $S_\alpha$  und unzersetztem  $H_2S_x$ . Aus dem Zerfall des Thiosulfats und des Wasserstoffpersulfids ist also monokliner Schwefel zu gewinnen,



dessen Kristalle nicht vermeßbar sind. Bei unseren zahlreichen Versuchen über den Zerfall der Wasserstoffpersulfide hatten wir fast immer die gleichen Befunde. Jedoch erschienen bei einigen wenigen Versuchen etwa 1 cm lange, dünne, prismatische Schwefelkristalle, die äußerlich nicht von den sonst erhältlichen monoklinen verschieden waren, uns aber dadurch auffielen, daß sie sich nicht umwandelten. Solche Kristalle waren z. B. nach 6 Monaten noch völlig unverändert. Wir fanden, daß sie in guter Ausbildung nur dann entstanden, wenn gelöste Wasserstoffpersulfide sehr langsam zerfielen, oder wenn Schwefel aus Reaktionen gewonnen werden konnte, die sehr langsam elementaren Schwefel lieferten. Als Beispiel einer solchen Reaktion geben wir den von selbst verlaufenden Zerfall von freier 60%iger Pentathionsäure an, die mit einem großen Überschuß von Azeton versetzt ist. Nach mehrwöchigem Stehen einer solchen Lösung waren etwa 1 cm lange, prismatische Schwefelkristalle entstanden, die der Form nach monoklin erschienen. Sie blieben merkwürdigerweise klar und wandelten sich auch beim Verreiben mit  $S_x$  nicht um. Sie zeigten Formen, wie etwa der aus Schwefelschmelzen erhältliche Schwefel  $S_\beta$ . Wegen schlechter Ausbildung der Kopfflächen und des meist skelettartigen Aufbaus waren die Vermessungen schwierig, und an die Grenzflächen gemessenen Winkel zunächst auf die rhombische Modifikation nicht ausdeutbar. Leider sind die Versuche, den Zerfall gelösten Wasserstoffpersulfids langsam zu gestalten, außerordentlich schwer reproduzierbar, weil die Zerfallsgeschwindigkeit von schwer regulierbaren Einzelheiten, wie vom Grad der Sulfidierung, von der Konzentration des  $H_2S_x$  im Lösungsmittel, von Spuren Feuchtigkeit oder Säure u. a. abhängig ist. Die Kristalltracht des sich nicht umwandelnden Schwefels war sehr merkwürdig. Sie hat unserer Meinung nach zur Aufstellung einer rhomboedrigen Modifikation des Schwefels Veranlassung gegeben.

Rhomboedrischer Schwefel soll aus der eben beschriebenen Zerfallsreaktion angesäuerten Thiosulfats erhältlich sein. Wir haben die Darstellungsversuche für diese Modifikation nachgemacht und gelegentlich aus stehengebliebenen Lösungen sich nicht umwandelnde, prismatische Schwefelkristalle erhalten. Von den Entdeckern der rhomboedrigen Modifikation werden die Kristalle als kleine Prismen bezeichnet, die parallel einer Kante verlängert sind und bald mit drei gleichen Kanten ein rhomboedrisches Aussehen besitzen. Beim Vermessen der sich nicht umwandelnden Kristalle, die wir auf die beschriebenen verschiedenen Arten gewonnen hatten, fanden wir einen

Normalwinkel von  $106^\circ$ .<sup>1)</sup> Andere Winkel waren wegen der skelettartigen Ausbildung und vielfacher Verzwilligung der Kristalle nicht meßbar. Auch die angeblich rhomboedrischen Kristalle zeigten den Winkel von  $106^\circ$  wie die anderen sich nicht umwandelnden Kristalle. Daher ergibt sich, gestützt auf die später folgende Vermessung, die beweist, daß rhombische Kristalle einer besonderen Tracht vorliegen, daß eine rhomboedrische Modifikation des Schwefels nicht besteht.

Sodann haben wir versucht, uns Schwefelkristalle der zweiten monoklinen Modifikation durch Zersetzung von Ammoniumpolysulfiden herzustellen. Dazu wurden hochgeschwefelte Ammoniumsulfide mit Alkohol durchgeschüttelt und stehengelassen. Es kristallisiert an der Grenzschicht Polysulfid/Lösungsmittel Schwefel in wohl ursprünglich monoklinen, aber schon immer umgewandelten Kristallnadeln aus. Auch an diesem Material sind Winkelmessungen an den veränderten Kristallflächen nicht mehr möglich.

Bei der Entstehung von Schwefelkristallen aus mit Alkohol geschüttelten Ammoniumpolysulfiden will MUTHMANN<sup>2)</sup> die sogenannte zweite monokline Modifikation und außerdem eine dritte monokline Modifikation des Schwefels entdeckt haben. Die beiden von MUTHMANN aus Ammoniumpolysulfidlösung erhaltenen Modifikationen sollen kristallographisch voneinander verschieden sein. Das schien merkwürdig, weil bei keiner thermodynamischen Untersuchung ein Anzeichen dafür gefunden worden ist, daß außer der bekannten Modifikation des  $S_\beta$  noch andere Energiestufen des Schwefels bestehen. Wir haben deshalb die Versuche von MUTHMANN wiederholt, und zwar sehr oft in jedesmal neuen Gefäßen, um unerwünschte Kristallkeime zu vermeiden. Wir haben aber niemals Schwefelkristalle erhalten, die von den aus Persulfiden und Polysulfiden erhaltenen Kristallen wesentlich verschieden waren. Tafelförmige Kristalle reinen Schwefels, wie sie MUTHMANN beschreibt und vermessen hat, traten nicht auf, dafür aber tafelförmige Kristalle, die einen analytisch nachweisbaren  $\text{NH}_3$ -Gehalt hatten und nicht

---

<sup>1)</sup> Beim Versuch der Auswertung dieses Winkels stießen wir auf eine von GERNEZ [Compt. rend. 100 (1885), 158] und anderen bestrittene alte Arbeit von MAQUENNE [Compt. rend. 100 (1885), 149], der aus zersetztem Wasserstoffpersulfid orthorhombische Schwefelprismen mit demselben Normalwinkel gefunden haben wollte. Solche Prismen sind sonst nie beobachtet worden.

<sup>2)</sup> W. MUTHMANN, Z. Kristallogr. 17 (1890), 338.



beständig waren.<sup>1)</sup> Sie bestanden also nicht etwa aus reinem Schwefel, sondern waren sich bald zersetzende Ammoniumpolysulfide von nicht ermittelter Zusammensetzung, die, wie der Schwefel, etwas in Alkohol löslich sind.<sup>2)</sup>

Wir haben sodann versucht, uns nach anderen Darstellungsarten Kristalle der „zweiten“ monoklinen Modifikation des Schwefels zu züchten. Die Modifikation soll sehr gut aus heißer, alkoholischer Lösung von reinem Schwefel durch langsames Abkühlen zu gewinnen sein. Auch Diffusion einer  $\text{KHSO}_4$ -Lösung in eine Thiosulfatlösung soll zum Ziele führen. Wir fanden folgendes: es blieb gleichgültig, wie oft wir mit immer neuen Gefäßen und verschiedenen Alkohol und Schwefelsorten die Versuche ansetzten, stets erhielten wir, trotzdem wir jede unerwünschte  $\text{S}_x$ -Keimbildung auszuschließen versuchten, gänzlich andere Resultate wie MUTHMANN. Gebilde von reinem Schwefel, wie sie MUTHMANN gefunden haben will, haben wir mit Ausnahme einiger verzerrter, flacher Kristalle von  $\text{S}_x$  nie erhalten. Statt dessen kristallisierte die Hauptmenge des Schwefels bei sehr langsamem Abkühlen in wunderbar feinen, gelben Kristallnadeln aus. Die Kristalle sind nadelförmige Prismen, die stark zur Zwillingsbildung neigen und deren Vermessung wegen Zerbrechlichkeit Schwierigkeiten bereitet. Sie kristallisieren zusammen mit gewöhnlichen Kristallen des  $\text{S}_x$  aus. Außerdem entstehen nach der  $c$ -Achse perlschnurartig aneinander gewachsene Aggregate von Kriställchen der normalen, rhombischen Ausbildung.

Kennzeichen der aus Alkohol erhaltenen Schwefelkristalle war, daß sie sich im Laufe eines Jahres und darüber hinaus nicht umwandelten. Sie waren nach dem Normalenwinkel identisch mit den aus der langsamen  $\text{H}_2\text{S}_x$ -Zersetzung und Thiosulfatzerfall erhältlichen prismatischen Kristallgebilden. Die Vermessung geschah auf einem zweikreisigen Goniometer. Die Meßpunkte wurden in ein WULFF'sches

<sup>1)</sup> Wir bemerken ausdrücklich, daß MUTHMANN (l. c., S. 337) seine kristallographisch vermessenen Schwefelkristalle sämtlichst aus alkoholischen Ammoniumpolysulfidlösungen gewann.

<sup>2)</sup> Auch Versuche mit Hydraziniumpolysulfiden lieferten nur Schwefel, der sich in nichts von demjenigen unterschied, der aus den übrigen Polysulfiden gewonnen wurde. Temperaturunterschiede lieferten keine anderen Resultate. Dazu sei bemerkt, daß sich Schwefel in Hydrazinhydrat und Hydrazin unter Bildung einer tiefrot gefärbten Lösung von Hydraziniumpolysulfid löst, das nach unseren Versuchen beim Erwärmen unter Abspaltung von Stickstoff in Ammoniumpolysulfid übergeht.

Netz eingetragen.<sup>1)</sup> Die Kristalle zeigten in der „Primen“-zone die Normalenwinkel von  $106^{\circ} 5'$  und  $73^{\circ} 30'$ . Sie sind aus der gewöhnlichen rhombischen Doppelpyramide durch Verlängerung nach der Kante  $10\bar{1}$  und nicht wie sonst durch Verlängerung nach einer Achse hervorgegangen. Die Fig. 1 möge dies zeigen. Die Kante  $10\bar{1}$  tritt häufig auch als Zwillingsachse von schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen auf, die gemeinsam mit normal ausgebildeten Kristallen des  $S_{\alpha}$  er-

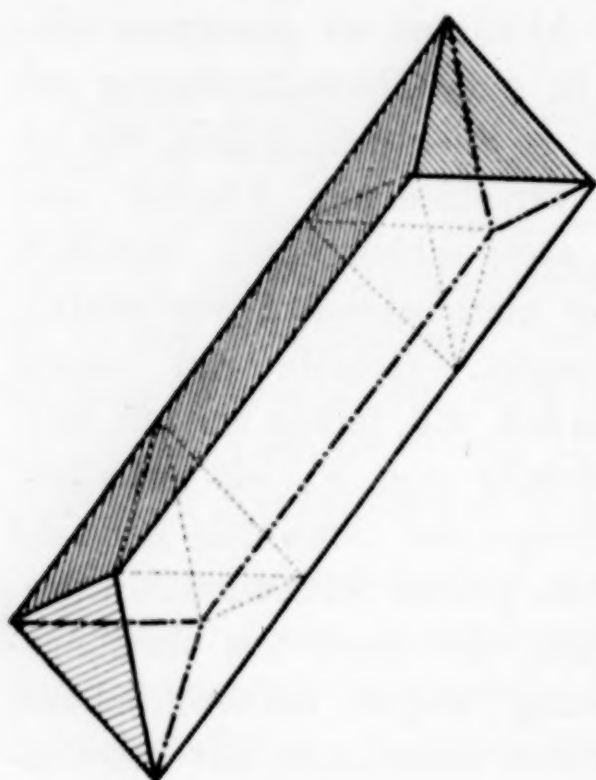


Fig. 1

scheinen. Die kristallographische Deutung wird dadurch unterstützt, daß die Kristalle auf der „Prismen“-fläche eine Auslöschungsschiefe von  $18^{\circ}$  haben. Dieser Winkel entspricht dem Auslöschungswinkel auf der  $11\bar{1}$ -Fläche des Schwefels, bezogen auf die Kante  $11\bar{1}$ . Die von MUTHMANN (l. c. 348) beobachtete Umwandlung halten wir für ein Aufblättern und Zerschneiden des ursprünglichen Kristalles in kleine rhombische Kristalle, verursacht durch Verdunsten des Lösungsmittels in kleinsten Hohlräumen.

Es stellte sich dabei heraus, daß es außerordentlich leicht ist, nach der

Vorschrift von MUTHMANN (l. c.) statt der „zweiten“ monoklinen Modifikation rhombischen Schwefel der beschriebenen Kristalltracht herzustellen. Je langsamer und gleichmäßiger die Abkühlung der heißen, alkoholischen Schwefellösung vor sich geht, um so mehr wird  $S_{\alpha}$  in der beschriebenen Form gebildet. MUTHMANN muß bei den Kristallen, die er vermaß, einer Täuschung zum Opfer gefallen sein. Der Diffusionsversuch einer  $KHSO_4$ - in eine  $Na_2S_2O_3$ -Lösung lieferte keine reinen Schwefelkristalle. Die kristallographischen Vermessungen von MUTHMANN haben anscheinend eine Bestätigung durch SALOMON<sup>2)</sup> gefunden, der Schwefelkristalle durch Sublimation erzeugte. Dieser Autor hat nach eigenen Angaben die Winkel nicht genau messen können und war besonders darüber erstaunt, daß seine Kristalle fast ein halbes Jahr unverändert geblieben waren, was ganz und gar im Gegensatz zu der sonst beobachteten Labilität des aus Schmelzflüssen

<sup>1)</sup> Die Vermessung wurde von Herrn Dr. LINDLEY vom Mineral. Inst. der Techn. Hochschule Berlin vorgenommen, der darüber berichten wird.

<sup>2)</sup> SALOMON, Z. Kristallogr. **30** (1899), 605.



und Lösungen zu erhaltenden  $S_\beta$  steht.<sup>1)</sup> Er hielt deshalb die Kristalle letzten Endes doch nur für flach ausgebildete Rhomben. Da es ihm aber nach eigenen Angaben nicht gelungen war, die gemessenen Winkel in einer diese Auffassung befriedigenden Weise zu deuten, schloß er sich der vorangegangenen Untersuchung MUTHMANN's an. Die Messungen SALOMON's sind deshalb nicht als Bestätigung der MUTHMANN'schen Ergebnisse zu betrachten.

Nach unserer Meinung und nach unseren Befunden hat die bisher nicht bekannte Kristalltracht des rhombischen Schwefels zur Aufstellung der sogenannten „zweiten monoklinen Modifikation“ des Schwefels Veranlassung gegeben. Wir glauben, die diese Modifikation stützenden kristallographischen Beweise durch unsere Versuche umgestoßen zu haben. Auch thermodynamische Untersuchungen haben kein Anzeichen für das Bestehen einer anders gearteten monoklinen Modifikation des Schwefels gegeben. Damit dürfte jeder Grund für die Aufrechterhaltung der „zweiten monoklinen Modifikation“ des Schwefels entfallen.

Es tritt nun die Frage auf, welche Form des Schwefels aus Lösungsmitteln auskristallisieren kann.

Aus einer gesättigten Lösung kristallisiert gemäß der OSTWALD'schen Stufenregel der Schwefel in seiner energiereichsten Stufe aus. Impft man eine gesättigte Lösung mit einem monoklinen Kristall, so entsteht, auch etwas unterhalb der Umwandlungstemperatur  $S_\alpha$ — $S_\beta$ , monokliner Schwefel. Die Möglichkeit dieses Vorgangs hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit ab. Es zeigt sich ferner, daß monokliner Schwefel dann erscheinen kann, wenn die Schwefelösung auf höhere Temperatur als  $93^\circ$  gebracht und schnell abgekühlt wird, wobei die energiereichere Form des  $S_\beta$  gewissermaßen ausgefroren wird, ferner, wenn die bei Schwefel liefernden Reaktionen freiwerdende Energie die Entstehung von  $S_\beta$  gestattet. Bei langsamer Kristallisation von Schwefel aus Lösungen, in denen also nicht ein Einfrieren der energiereicheren Modifikation stattfinden kann, ist nach unseren Versuchen nur rhombischer Schwefel zu gewinnen.

Die Kristalltracht des auskristallisierenden Schwefels kann allerdings sehr verschieden sein. Die Formen der Kristalle sind bedingt durch die Geschwindigkeit der Abkühlung, die Art des Lösungsmittels usw. Aus einfachen Kristallgebilden können vielfach verzweigte, federartige Aggregate werden.<sup>2)</sup> Durch Aufeinanderliegen dünnster

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. GERNEZ, Compt. rend. 98 (1884), 144.

<sup>2)</sup> Vgl. F. BERNAUER, „Gedrilte Kristalle“. Berlin 1931.

Kristallblättchen können solche Gebilde die Farben dünner Blättchen zeigen. Dies ist unserer Meinung nach bei dem aus Lösungsmitteln erhältlichen Schwefel  $S_\beta$  bisweilen der Fall.

Nachdem wir die kristallographischen Beweise für das Bestehen einer „zweiten“ monoklinen Modifikation entkräftet zu haben glauben, braucht man auch nicht mehr anzunehmen, daß der aus Lösungen erhältliche monokline Schwefel ein anderer ist als der bekannte, aus Schwefelschmelzen erhältliche Schwefel  $S_\beta$ , trotzdem bei keinem der aus Lösungsmitteln erhältlichen Kristalle Winkel zu messen waren. Das einzige Charakteristikum dieses Schwefels ist die beobachtbare Umwandlung in  $S_\alpha$ .

**Berlin NW, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1933.